DARSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN AUS STYROL UND METHYLMETHACRYLAT MITTELS EINES POLYMEREN AZOINITIATORS

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

CHRISTIANE OPPENHEIMER

aus Oldenburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

DARSTELLUNG VON BLOCKCOPOLYMEREN AUS STYROL UND METHYLMETHACRYLAT MITTELS EINES POLYMEREN AZOINITIATORS

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht beim

Fachbereich Physikalische Chemie

der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

CHRISTIANE OPPENHEIMER

aus Oldenburg

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Physikalische Chemie der Philipps-Universität Marburg als

Dissertation angenommen am	27.11.1978
Tag der mündlichen Prüfung	4.12.1978
Berichterstatter:	Prof.Dr. W.Heitz
Mitberichterstatter:	Prof.Dr. W.Ruland

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Darstellung von Blockcopolymeren	2
3.	Polymere Azoinitiatoren	7
3.1	Darstellung des polymeren Azoinitiators	8
3.2	Charakterisierung des polymeren Azoinitiators	9
4.	Darstellung und Charakterisierung von azogruppenhaltigem Polystyrol	12
4.1	Fällungspolymerisation in Methanol	14
4.2	Lösungspolymerisation in Benzol	15
4.3	Überprüfung der Reaktionskinetik der Styrolpolymerisation	17
4.4	Charakterisierung der azogruppenhaltigen Polystyrole	24
5.	Darstellung von Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und Methylmethacrylat	36
5.1	Lösungspolymerisation in Benzol	39
5.2	Fällungspolymerisation in Cyclohexan	44
6.	Abtrennung der Homopolymeren vom Blockcopolymeren	50
6.1	Dünnschichtchromatographie	50
6.2	Säulenchromatographie	53
6.3	Fraktionierung mit entmischenden Flüssigkeiten	56
6.4	Selektive Extraktion	58
7.	Charakterisierung der Copolymerisate	74
7.1	Bestimmung der Zusammensetzung der Blockcopolymeren durch UV-Spektroskopie	74
7.2	Gelchromatographie der Extraktionsfraktionen der Copolymerisate	82

Seite

7.3 Elektronenmikroskopie der Blockcopolymeren 98

8. Darstellung von Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und anderen Monomeren 102

8.1 Blockcopolymere aus Polystyrol und Vinylacetat 102

8.2 Blockcopolymere aus Polystyrol und Äthylacrylat 104

9. Experimenteller Teil 105

9.1 Reinigung der verwendeten Reagenzien 105

9.2 Darstellung des polymeren Azoinitiators 106

9.3 Darstellung der azogruppenhaltigen Polystyrole 107

9.4 Darstellung der Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und Methylmethacrylat, Vinylacetat und Äthylacrylat 108

9.5 Reduktion der Azogruppen im Polystyrol mit Dibah 108

9.6 Molekulargewichtsbestimmungen 109

9.7 Dünnschichtchromatographie 110

9.8 Säulenchromatographie 110

9.9 Extraktionen 110

9.10 UV-Spektroskopie 111

9.11 IR-Spektroskopie 111

9.12 Elektronenmikroskopie 111

10. Zusammenfassung 112

11. Literaturverzeichnis 114

1. Einleitung und Problemstellung

In den vergangenen Jahren ist man auf dem Gebiet der Polymersynthese immer mehr dazu übergegangen, die schon bekannten Polymeren in ihren Eigenschaften zu verbessern, statt Produkte aus neuen Monomeren herzustellen. Unter diesem Gesichtspunkt hat die Darstellung von Blockcopolymeren in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen. Blockcopolymere haben keine statistische Verteilung der Monomereinheiten, sondern sind aus längeren Sequenzen von gleichen Monomereinheiten zusammengesetzt. Schematisch gesehen haben sie folgende Struktur:

Statistische Copolymere weisen häufig Eigenschaften auf, die zwischen denen der entsprechenden Homopolymeren liegen. Im Gegensatz dazu setzen sich die Eigenschaften von Blockcopolymeren additiv aus den Eigenschaften der Komponenten zusammen.

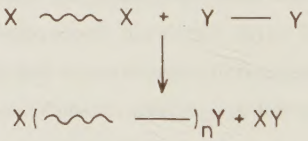
In der vorliegenden Arbeit wurden Blockcopolymere aus Styrol und Methylmethacrylat hergestellt. Das Styrol wurde zuerst mit einem polymeren Azoinitiator bis zu einem bestimmten Initiatorzerfall umgesetzt, so daß im entstehenden Polystyrol noch Initiatorbruchstücke mit Azogruppen vorhanden waren. Die Polymerisation des Methylmethacrylats konnte dann mit Hilfe dieser Azogruppen gestartet werden.
Die Hauptpunkte der Arbeit sind die Untersuchungen über die Bildung der Blockcopolymeren in Abhängigkeit von 1. dem Ausmaß des Initiatorzerfalls bei Bildung der Präpolymeren und 2. dem Verhältnis der eingesetzten Methylmethacrylatmenge zum Präpolymeren.

2. Darstellung von Blockcopolymeren

Die Synthese von Blockcopolymeren kann auf unterschiedliche Weise erfolgen:

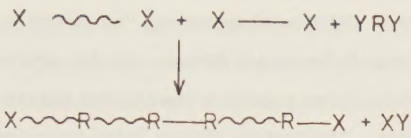
1. Durch Verknüpfung verschiedener Polymerblöcke mit reaktiven Endgruppen (Polykondensation, Polyaddition) und
2. durch Anpolymerisieren eines zweiten Monomeren an eine bereits vorhandene Polymerkette (Polymerisation).

Eine gute Übersicht über die verschiedenen Synthesewege geben Noshay und McGrath (1). Bei der ersten Methode werden zuerst durch kationische, anionische oder radikalische Polymerisation Blöcke mit funktionellen Endgruppen gebildet. Diese Gruppen werden entweder mit Hilfe des Initiators in der Startreaktion oder aber mit einem Abbruchreagens in das Polymere eingeführt. Je nachdem, ob dabei mono- oder bifunktionelle Blöcke entstehen, erhält man nach der Kondensation AB-, ABA- oder $(AB)_n$-Blockcopolymere. Haben im letzten Fall die beiden zu koppelnden Polymerblöcke unterschiedliche Endgruppen, erhält man streng alternierende $(AB)_n$-Blockcopolymere (Fall A).



A

Ein Beispiel hierfür ist die Synthese von Polysulfon / Poly-(dimethylsiloxan)-Blockcopolymeren, die Noshay und Mitarb. (2) durchführten. Vor der Kondensation enthielten die Polysulfonmoleküle dabei OH-Endgruppen und die Polysiloxane Dimethylamino-Endgruppen. Bei der Kopplung wurde dann das Amin abgespalten und es entstand eine Silicium-Sauerstoff-Bindung. Eine andere Möglichkeit der Verknüpfung ist die Kopplung von Polymerblöcken mit gleichen Endgruppen über eine dritte Komponente (Fall B).



B

Haben die beiden Blöcke die gleiche Reaktivität gegenüber diesem Reagens, findet eine statistische Kopplung statt, d.h. auch hier kann die Blocklänge der Sequenzen im Blockcopolymeren größer sein als bei den einzelnen Blöcken.

Entsprechend dieser Methode wurden z.B. von Bamford und Jenkins (3) mit dem Initiator 4,4´azobis-(4-cyano-n-valeriansäure) Polystyrole und Polymethylmethacrylate mit Carbonsäure-Endgruppen hergestellt. Diese Säuregruppen wurden dann in Säurechloridgruppen überführt und über Hexandiolmoleküle verknüpft.
Ein anderes Kupplungsreagens, welches häufig benutzt wird, ist Phosgen. Goldberg (4) stellte damit Blockcopolymere aus Poly-(bisphenol-A-carbonat) und polymeren Glykolen her, wie hydroxylendgruppenhaltigem Polyoxyäthylen, Polyoxybutylen oder Polyoxy-1-Phenyl-äthylen.

Diese Kondensationsmethode läßt sich auf beliebige Polymere übertragen, wie Polyester, Polyäther und Polyamide, die Hydroxyl- oder Aminendgruppen besitzen. Als Kupplungsreagenz können außer Diisocyanaten noch Diamine, Diole und Säuredichloride verwendet werden (5,6,7,8). Dabei ist es möglich, durch Variation der Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten die Zahl und Länge der einzelnen Blöcke festzulegen. Es ist dabei jedoch nicht zu vermeiden, daß bei der Kondensation auch gleichartige Blöcke verbunden werden, so daß neben dem gewünschten Blockcopolymeren auch Homopolymeres entsteht.
Eine Besonderheit stellt dagegen die Kondensationsmethode von Yamashita et al. (9) dar. Sie synthetisierten lebende Polymere von Polystyrol, wobei sie mit dem bifunktionellen Initiator α-Methylstyrol-Tetramer-dianion ein bifunktionelles Wachstum erreichten. Mit dem Initiator 2,2´octamethylen-bis-1,3-dioxoleniumperchlorat erhielten sie ein Dikation des Poly-THF. Nach Kombination dieser beiden lebenden Polymeren entstanden $(AB)_n$-Blockcopolymere.

Der zweite Weg zur Darstellung von Blockcopolymeren, das Anpolymerisieren an eine bereits vorhandene Polymerkette, ist am leichtesten durch anionische Polymerisation zu realisieren. Dabei wird zuerst ein "lebendes" Polymeres hergestellt, an das nach Verbrauch des ersten Monomeren das zweite Monomere direkt anwachsen kann. Auf diese Weise gelangten Szwarc und Mitarb. (10) zu Styrol-Isopren-Blockcopolymeren. Die Vorteile dieser Polymerisationsart liegen vor allem darin, daß Blockcopolymere mit sehr enger Molekulargewichtsverteilung entstehen, die durch die Wahl des Monomer-Initiator-Verhältnisses auch gut beeinflußt werden kann. Allerdings muß bei dieser Methode sehr sorgfältig unter Luft- und Wasserausschluß gearbeitet werden, um Nebenreaktionen und unerwünschten Abbruch zu vermeiden. Außerdem ist diese Methode nicht für alle Monomeren verwendbar, da bei weniger stabilen Anionen oft Nebenreaktionen auftreten, z.B. bei Acrylmonomeren, Siloxanen und Epoxiden.
Bei Verwendung von monofuntionellen Initiatoren erhält man naturgemäß AB-Blockcopolymere, während bei bifunktionellen Initiatoren ABA-Blockcopolymere entstehen. Gibt man immer wieder abwechselnd die Monomeren zu der Reaktionslösung, sind aber auch $(AB)_n$-Blockcopolymere möglich. So stellten Schlick und Mitarb. (11) mit Naphthylnatrium Styrol-Isopren-Blockcopolymere her, bei denen n einen Wert bis zu 4 erreichte. Eine ausführliche Übersicht über die Blockcopolymerisation mit Hilfe der Technik der anionischen Polymerisation gibt Fetters (12).

Eine analoge Reaktion mit "lebenden" Makroradikalen gelang Melville (13) schon im Jahr 1938, als er die UV-initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat in der Gasphase untersuchte. Dabei erhielt er auf den Wänden des Reaktionsgefäßes Polymethylmethacrylat-Filme, die auch nach der Bestrahlung noch reaktive Radikale enthielten, die aufgrund der hohen Viskosität des Polymeren nicht mehr durch Kombination abreagieren konnten. Nach Zugabe von Chloropren entstanden aus diesen Makroradikalen Blockcopolymere aus PMMA und Chloropren.

Bei der Polymerisation in Fällungsmitteln für das Polymere, z.B. Styrol in Alkoholen (14), entstehen ebenfalls Makroradikale, die im ausgefallenen Polymeren unter bestimmten Bedingungen erhalten bleiben. Gibt man zu diesem Polymeren ein zweites Monomeres hinzu, so starten die Makroradikale eine neue Polymerisation und es werden Blockcopolymere gebildet. Seymour (15) nutzte diesen Weg,

indem er z.B. Methylmethacrylat in Hexan polymerisierte. Zu der Suspension dieses Polymerisats in einem schlechten Lösungsmittel fügte er als zweites Monomeres Acrylnitril hinzu, das an die Makroradikale des Polymethylmethacrylats anwuchs. Seymour zeigte jedoch, daß die Existenz von Makroradikalen stark lösungsmittel- und temperaturabhängig ist. In Lösungsmitteln, deren Hildebrandt-Lösungsmittelparameter δ (Def. von δ nach (16): $\delta = \left[\frac{\Delta E}{V}\right]^{1/2}$ mit ΔE = Verdampfungsenergie bei einem Druck von 0 atm pro cm^3 Substanz, V = molares Volumen des Lösungsmittels) um weniger als 1,8 Einheiten von der des Polymerradikals abweichen, sind keine Makroradikale mehr im ausgefällten Polymeren zu erwarten. Außerdem ist die Polymerisationsgeschwindigkeit dort geringer als in schlechten Lösungsmitteln. In der Nähe und oberhalb der Thetatemperatur des verwendeten Lösungsmittel–Polymer-Gemisches entstehen ebenfalls keine Makroradikale mehr.

Neben der Methode, das zweite Monomere direkt an ein "lebendes" Polymeres anzuknüpfen, wurde auch verschiedentlich versucht, in die zuerst synthetisierten Polymerketten funktionelle Gruppen einzubauen, die in einer weiteren Reaktion (z.B. thermische Zersetzung) die Polymerisation des zweiten Monomeren auslösen konnten. Dies kann z.B. mit Hilfe eines Initiators erreicht werden, der bereits die gewünschte funktionelle Gruppe enthält. Sie wird dann automatisch als Endgruppe in das Präpolymere eingebaut.
L.P.Henry Chou und Mitarb. (17) verwandten den multifunktionellen Initiator Di-t-butyl-4,4´-azobis-4-cyanoperoxyvalerat und stellten auf diese Weise Polystyrole mit Peresterendgruppen her. Die Polymerisation des zweiten Monomeren, MMA, wurde dann in einem zweiten Schritt durch den Zerfall der Perestergruppen gestartet. So erhielt man hauptsächlich ABA-Blockcopolymere, da Polystyrol durch Kombination abbricht und man von Polystyrolen mit zwei Peresterendgruppen ausgehen konnte. Polymethylmethacrylat bricht dagegen überwiegend durch Disproportionierung ab, so daß eine PMMA-Polystyrol-PMMA-Struktur resultiert.

Eine ähnliche Methode zur Darstellung von Blockcopolymeren fanden Laverty und Gardlund (18). Sie kondensierten Polyäthylenoxid, das Hydroxylendgruppen besaß, mit 4,4´-azobis-4-cyanovaleroylchlorid. Dabei entstand ein Polymeres aus

Polyäthylenoxidblöcken und Azoesterbrücken. Durch thermische Zersetzung der Azogruppen konnten dann andere Monomere, z.B. Vinylchlorid, an diese Polyäthylenoxidblöcke anpolymerisiert werden. In diesem Fall mußte allerdings in Kauf genommen werden, daß neben dem Blockcopolymeren auch Homopolymeres gebildet wurde.
Furukawa und Mitarb. (19) arbeiteten ebenfalls mit Polyazoverbindungen. Aus käuflichen Polyoxypropylenglykolen bzw. Polyoxytetramethylenglykolen und Toluylendiisocyanat bzw. Diphenylmethandiisocyanat wurden zuerst Polyäther mit Diisocyanatendgruppen hergestellt und diese dann mit δ,δ´-azobis-(δ-cyano-n-pentanol) gekuppelt. Auch hier entstanden Polyätherblöcke, die über Azonitrilgruppierungen verbunden waren. Die anschließende Polymerisation, die durch den Zerfall der Azogruppen ausgelöst wurde, wurde mit Styrol, Vinylacetat, Methylmethacrylat und Vinylchlorid ausgeführt.

In der vorliegenden Arbeit wurde ebenfalls ein polymerer Azoinitiator verwendet. Er ist das Kondensationsprodukt aus Diäthylenglykol und AIBN, also ein Polyazoester. Im Unterschied zu den bisher erwähnten Methoden wird das Präpolymere nicht durch Kondensationsreaktion einer Azoverbindung mit einem schon vorhandenen Polymerblock hergestellt, sondern der Initiator wird auch für die Polymerisation des ersten Polymeren, Styrol, verwendet. Jedoch wird nur bis zu einem bestimmten Zerfall der Azogruppen polymerisiert, so daß im entstandenen Präpolymeren noch intakte Azogruppen erhalten bleiben. Damit wird dann die zweite Polymerisation mit dem anderen Monomeren, Methylmethacrylat, durchgeführt.
Das Besondere dieses Vorgehens liegt dabei darin, daß beide Polymerisationen, sowohl die Darstellung des Präpolymeren als auch die Copolymerisation, radikalisch ausgeführt werden. Diese Technik ist gegen Verunreinigungen wesentlich weniger empfindlich als z.B. die anionische Polymerisation. Ebenso ist sie einfacher zu handhaben als die Polykondensation, wo auf stöchiometrische Verhältnisse der beiden Komponenten geachtet werden muß, damit genügend hohe Molekulargewichte erreicht werden.

3. Polymere Azoinitiatoren

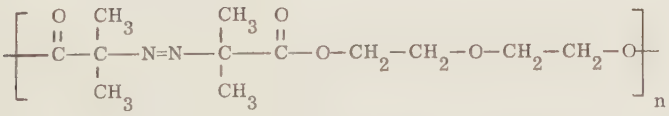
Untersuchungen über polymere Azoinitiatoren wurden bisher von M.H.George und Mitarb.(20) sowie von W.Heitz und R.Walz (21) durchgeführt. George und Mitarb. benutzten Poly-(bisphenol A 4,4´-azobis-4-cyanopentanoat), um Styrol damit zu polymerisieren. Im Vergleich mit den Initiatoren AIBN und 4,4´-azobis-4-cyanopentansäure fanden sie für den polymeren Initiator eine geringere Efficiency. Die Autoren führten dies darauf zurück, daß die Radikale des polymeren Azoinitiators wegen ihrer Größe eine geringere Beweglichkeit besitzen und damit eine grössere Tendenz zur Rekombination haben. Die Polymerisationsgeschwindigkeit konnte jedoch relativ gut mit der allgemeinen Gleichung für die radikalische Polymerisation beschrieben werden, d.h. die Polymerisationsgeschwindigkeit hing annähernd proportional von der Monomerkonzentration und von der Wurzel der Initiatorkonzentration ab:

$$v_p = k \cdot [M]^{1.16} [I]^{0.49}$$

W.Heitz und R.Walz untersuchten die Polymerisation mit Polyazoestern, die sie aus verschiedenen Polyäthylenglykolen und AIBN darstellten. Im Vergleich mit der Reaktion von AIBN zerfallen die Poly-azobisisobutyrate etwas langsamer. Es wurde jedoch eine Reaktion 1.Ordnung bis zu etwa 90 %igem Zerfall festgestellt. Der polymere Azoinitiator verhält sich also ähnlich wie ein monomerer Initiator.

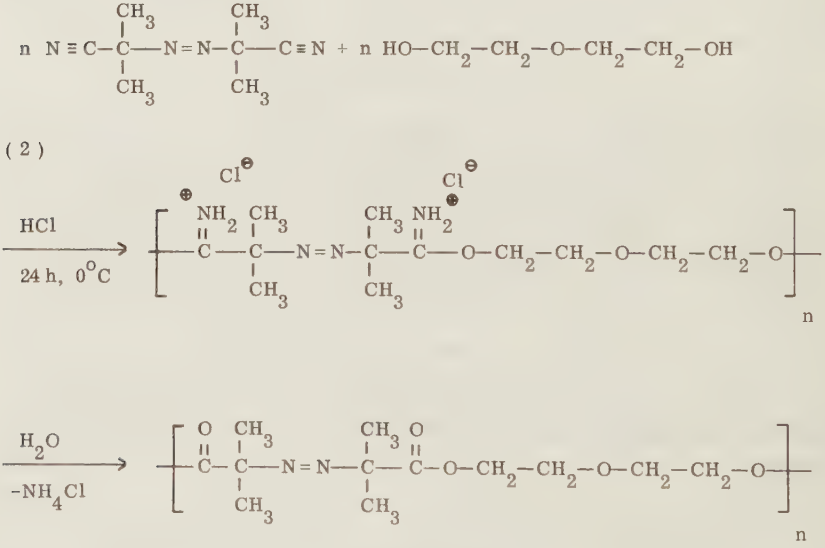
Der in der vorliegenden Arbeit verwendete polymere Azoinitiator wurde ebenfalls nach der Methode von W.Heitz und R.Walz dargestellt. Es ist das Kondensationsprodukt aus Diäthylenglykol und AIBN, ein Polydiäthylenglykol-azobisisobutyrat mit der Formel:

(1)



3.1 Darstellung des polymeren Azoinitiators

Der verwendete Azoinitiator wurde durch die Polyreaktion von Diäthylenglykol und AIBN analog zur säurekatalysierten Umsetzung von Nitrilen mit Alkoholen über die Iminoesterhydrochloride hergestellt. Bei dieser Reaktion ist es wichtig, daß die Komponenten in äquivalenten Mengen eingesetzt werden, da sich das Molekulargewicht durch den Überschuß eines Reaktionspartners erniedrigt.
Die Reaktion wurde bei $0^{\circ}C$ in Benzol durchgeführt. Das Nitril reagiert als stickstoffanaloge Carbonylverbindung mit dem Alkohol. Dabei wirkt zugesetzte HCl als Katalysator, indem sie die Carbonylaktivität des Nitrils durch Protonierung des Stickstoffatoms erhöht. Das primär entstehende Iminoesterhydrochlorid wird mit Eiswasser hydrolysiert (siehe Gl.(2)).



Das Reaktionsprodukt wird mit Chloroform extrahiert und aufgearbeitet. Es entsteht ein klares viskoses Öl von gelblicher Farbe.

3.2 Charakterisierung des polymeren Azoinitiators

Zur Charakterisierung von polymeren Substanzen ist neben den sonst üblichen Verfahren wie IR- und NMR-Spektroskopie die Molekulargewichtsbestimmung die wichtigste Methode. Dazu wurde das Gelchromatogramm für den Azoester aufgenommen (Abb.1).

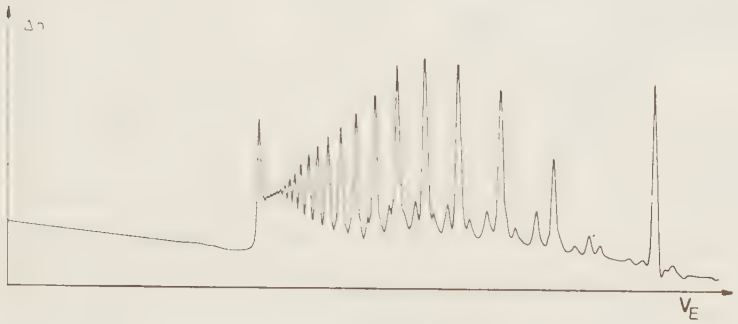


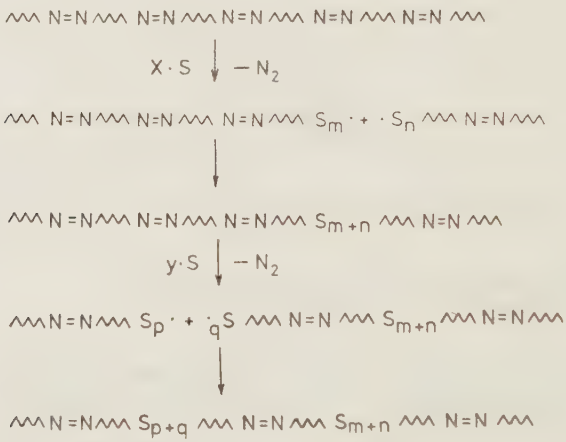
Abb.1: Gelchromatogramm des polymeren Azoinitiators.
Auftrennung an Merckogel OR 6000 in DMF.

Das Chromatogramm zeigt eine homologe Reihe von Hauptpeaks mit der größten Intensität bei einem Polymerisationsgrad von 5 (Molekulargewicht 1378). Daneben treten noch andere homologe Reihen von kleineren Nebenpeaks auf, die sich im Molekulargewicht von den Hauptpeaks nur um den Wert einer der Kondensationskomponenten unterscheiden.

Osmometrisch erhält man für das Zahlenmittel des Molekulargewichts für den Initiator einen Wert von $M_{n(osm.)} = 910$. Der im Vergleich mit dem Gelchromatogramm ziemlich niedrige Wert kann darauf zurückgeführt werden, daß der Initiator noch niedermolekulare Verunreinigungen enthält. Bei der Mittelwertbildung werden sie aber mitberücksichtigt, so daß sich ein verfälschter Wert für das Zahlenmittel des Molekulargewichts ergibt.
Die Molekulargewichtsbestimmung hat auch insofern Bedeutung, als man daraus Informationen über die Wirksamkeit des Initiators bei der späteren Polymerisation erhält. Der polymere Initiator zerfällt dabei nach Abspaltung von Stickstoff in zwei

Makroradikale, die die Polymerisation des monomeren Styrols starten. Durch den Kombinationsabbruch des Styrols enthalten die Polymerketten an beiden Enden Initiatorfragmente als Endgruppen. Die in ihnen enthaltenen Azogruppen können noch weiter zerfallen. Auf diese Weise entstehen Polymere, in denen neben Styrolblöcken Initiatorbruchstücke eingebaut sind und die Initiatorfragmente als Endgruppen enthalten, da der Kettenabbruch wieder durch Kombination erfolgt (siehe Gl. (3), S = Styrol).

(3)



Wird nur bis zu einem 20 %igen Zerfall der Azogruppen polymerisiert, enthält das Polymere je nach Polymerisationsgrad des Initiators noch eine bestimmte Anzahl von Azogruppen. Bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 5 ist damit zu rechnen, daß in den eingebauten Initiatorbruchstücken jeweils noch 2 bis 3 Azogruppen vorhanden sind. Damit ist die Möglichkeit gegeben, die Polymerisation eines anderen Monomeren zu initiieren, um Blockcopolymere herzustellen.
Außer der Molekulargewichtsbestimmung wurde noch eine CHN-Analyse durchgeführt, die folgende Werte ergab:

$(C_{12}H_{20}O_5N_2)_n$ (M = 272,3)$_n$ ber.: C 52,93 % H 7,4 % N 10,28 %
gef.: C 52,26 % H 7,42 % N 8,91 %

Das IR-Spektrum (22) (Abb.2) des Initiators weist im Bereich von 3500 cm^{-1} eine breite Bande auf, die den OH-Gruppen des Diäthylenglykols zuzuschreiben ist, die als Endgruppen in das Polymere eingebaut sind. Außerdem sind bei 2980 cm^{-1}, 2930 cm^{-1} und 2870 cm^{-1} die CH-Valenzschwingungen der CH_3- und CH_2-Gruppen zu erkennen. Die CH-Deformationsschwingungen der C-$(CH_3)_2$-Gruppen liegen bei 1385 cm^{-1} und die der CH_2-Gruppen bei 1460 cm^{-1}. Die starke Absorptionsbande bei 1735 cm^{-1} ist der Carbonylgruppe zuzuordnen. Die Äthergruppe absorbiert im Bereich von 1200 bis 1100 cm^{-1}. Die Azogruppe erscheint nur sehr schwach bei 1570 cm^{-1}, da sie praktisch symmetrisch substituiert ist. Banden von primären Amiden, die eventuell als Endgruppen am Initiator durch unvollständige Verseifung entstanden sind, können nicht mit Sicherheit identifiziert werden. Die NH-Valenzschwingung im Bereich um 3500 cm^{-1} wurde von der OH-Bande überlagert und die C=O-Absorption um 1690 cm^{-1} von der Estercarbonylbande. Die Amid-II-Bande der NH_2-Deformationsschwingung bei 1620 - 1650 cm^{-1} ist nur sehr schwach ausgeprägt. Dies könnte jedoch durch die geringe Konzentration dieser Gruppen im Vergleich zu den anderen hervorgerufen worden sein.

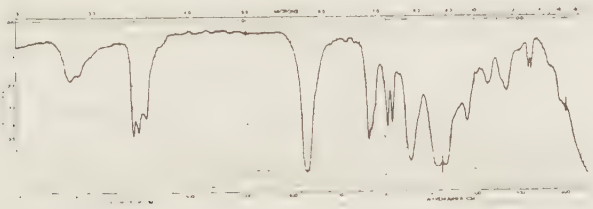


Abb.2: IR-Spektrum des polymeren Azoinitiators

4. Darstellung und Charakterisierung von azogruppenhaltigem Polystyrol

Die Polymerisationstechniken zur Darstellung von geeigneten Präpolymeren, Fällungspolymerisation in Methanol bzw. Lösungspolymerisation in Benzol, wurden bereits untersucht (23) und für diese Arbeit ohne weitere Variation übernommen. Das Reaktionsschema entspricht Gleichung (3).

Zur Untersuchung des Einflusses des Initiatorzerfalls auf die Präpolymerenbildung wurde bis zu 20 %igem, 30 %igem, 40 %igem, 50 %igem und 70 %igem Initiatorzerfall polymerisiert. Die jeweiligen Reaktionszeiten ergaben sich nach der von Tobolsky und van Hook (24) für AIBN in Benzol aufgestellten Gleichung, da die Zerfallskonstanten von AIBN und dem polymeren Azoinitiator nach R.Walz (21) annähernd Übereinstimmung zeigen.

(4) $$k_D = 1{,}58 \cdot 10^{15}\, e^{-\frac{30{,}8}{RT}}\ sec^{-1}$$ +)

+) $R = 1{,}9858 \cdot 10^{-3}$ kcal/grd Mol

Für die Reaktionstemperatur von 64°C berechnet man daraus folgende Reaktionszeiten (Tab.1).

Tabelle 1: Reaktionszeiten für die Darstellung der Präpolymeren in Abhängigkeit vom Initiatorzerfall bei einer Reaktionstemperatur von 64°C .

% Zerfall	Reaktionszeit
20	3 h 45 min
30	5 h 59 min
40	8 h 33 min
50	11 h 36 min
70	20 h 10 min

Diese Reaktion kann nicht mit der üblichen Geschwindigkeitsgleichung der radikalischen Polymerisation beschrieben werden, sondern es muß die Abnahme des Initiators während der Reaktion mit in die Gleichung einbezogen werden. Das kinetische Konzept hierfür lieferte Tobolsky (25).
Die Geschwindigkeitsgleichung für eine radikalische Polymerisation ist

$$(5) \qquad -\frac{d[M]}{dt} = K[I]^{1/2}[M]$$

bzw.

$$(6) \qquad -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p (2 k_d f)^{1/2}}{k_a^{1/2}} [I]^{1/2}[M]$$

mit $[I]$ = Konzentration des noch nicht zerfallenen Initiators
$[M]$ = Konzentration des unverbrauchten Monomeren
k_p = Wachstumskonstante der Polymerisationsreaktion
k_d = Zerfallskonstante des Initiators
k_a = Abbruchskonstante der Polymerisationsreaktion
f = Efficiency des Initiators

Mit der Gleichung für den Initiatorzerfall

$$(7) \qquad -\frac{d[I]}{dt} = k_d [I]$$

bzw.

$$(8) \qquad [I] = [I]_o e^{-k_d t}$$

$[I]_o$ = Anfangskonzentration des Initiators

bekommt man eine Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom Verbrauch des Initiators.

$$(9) \qquad -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p (2 k_d f)^{1/2}}{k_a^{1/2}} [I]_o^{1/2} e^{-\frac{k_d t}{2}} [M]$$

Integriert ergibt sich dann der Ausdruck

$$(10) \qquad -\ln\frac{[M]}{[M]_o} = \frac{2k_p(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}k_d^{1/2}}[I]_o^{1/2}\left(1-e^{-\frac{k_d t}{2}}\right).$$

$[M]_o$ = Anfangskonzentration des Monomeren

Es zeigt sich hierbei, daß die Polymerisation nur bis zu einem bestimmten Umsatz verlaufen kann, da bei $t \to \infty$ der Klammerausdruck in Gleichung (10) den Wert 1 annimmt. Die Gleichung vereinfacht sich dann zu

$$(11) \qquad -\ln\frac{[M]_\infty}{[M]_o} = \frac{2k_p(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}k_d^{1/2}}[I]_o^{1/2}$$

Diese kinetische Gleichung gilt für die "dead-end"-Polymerisation, das ist eine Polymerisation, die bis zu vollständigem Initiatorzerfall verläuft. Sie gilt z.B. für die spätere Darstellung der Blockcopolymeren.

Die Grenzkonzentration $[M]_\infty$ kann bei Kenntnis der Polymerisationskonstanten und den Anfangskonzentrationen von Monomerem und Initiator leicht berechnet werden. Ebenso kann die Konstante

$$K = \frac{2k_p(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}k_d^{1/2}}$$

nach Gleichung (10) durch Auftragung von $\ln\frac{[M]}{[M]_o} / [I]_o^{1/2}$ gegen das Verhältnis $\left(\frac{[I]}{[I]_o}\right)^{1/2}$ ermittelt werden.

($\frac{[I]}{[I]_o} = e^{-k_d t}$ nach Gl.(8).)

4.1 Fällungspolymerisation in Methanol

Bei einer Fällungspolymerisation ist das Monomere im Reaktionsmedium löslich, das Polymere dagegen nicht. Es wird während der Polymerisation als Festsubstanz aus dem Lösungsmittel ausgeschieden und kann so leicht isoliert werden. Die Reaktion verläuft heterogen.

Die Polymerisation von Styrol in Alkoholen wurde bereits von Chapiro (14) beschrieben. Er stellte dabei eine Abhängigkeit des Umsatzes vom Monomer / Lösungsmittelverhältnis bei gleicher Reaktionszeit (250 Stdn.) fest. Und zwar zeigte der Umsatz im Bereich von 75 bis 90 Molprozent Methanol ein ausgeprägtes Maximum. In den folgenden Ansätzen betrug dieser Wert ca. 80 % . Es wurde jeweils bis zu einem Initiatorzerfall von 20 %, 30 % und 40 % polymerisiert (Tab.2).

Tabelle 2: Fällungspolymerisation von Styrol mit einem Polyazoester in Methanol bei 64°C bei verschieden langen Reaktionszeiten.

	Styrol [ml]	Styrol [Mol]	Methanol [ml]	Initiator *) [g]	Initiator *) [mMol]	Initiator-zerfall [%]	Ausbeute [g]
PS 19	50	0.435	68	0.593	2.17	20	5.42 = 11.9 %
PS 20 I	250	2.178	340	2.965	10.9	30	41.56 = 18.3 %
PS 20 II	300	2.61	408	3.545	13.0	30	52.18 = 19.2 %
PS 22	300	2.61	408	3.551	13.1	40	61.13 = 22.5 %

*) Die molaren Mengen des Initiators wurden mit dem Molekulargewicht einer Struktureinheit (M = 272) berechnet.

Es zeigte sich ein Anstieg des Umsatzes mit steigendem Initiatorzerfall bei gleichem Molverhältnis von Monomer, Initiator und Lösungsmittel.

4.2 Lösungspolymerisation in Benzol

50 %iger Initiatorzerfall führt bei der Fällungspolymerisation zu einem so stark vernetzten Polymeren, daß es nicht mehr für eine Weiterpolymerisation verwendet werden kann. Deshalb wurde die Lösungspolymerisation in Benzol untersucht, die schon in der Diplomarbeit (23) erprobt worden war. Es wurde ebenfalls bei 64°C gearbeitet, und zwar bis zu 40 %igem, 50 %igem und 70 %igem Initiatorzerfall. Die Initiatorkonzentration betrug dabei 1/3 und die Monomerkonzentration etwa 1/5 der Konzentration der Fällungspolymerisation. Die Ansätze sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3: Lösungspolymerisation von Styrol mit einem Polyazoester in Benzol bei 64°C bei verschieden langen Reaktionszeiten.

	Styrol [ml]	Styrol [Mol]	Benzol [ml]	Initiator [g]	Initiator [mMol]	Initiator-zerfall [%]	Ausbeute [g]
PS 26 I	80	0.697	800	1.296	4.76	40	9.71 = 13.38%
PS 26 II	80	0.697	800	1.295	4.76	40	10.74 = 14.79%
PS 24 I	80	0.697	800	1.307	4.80	50	13.35 = 18.39%
PS 24 II	80	0.697	800	1.299	4.77	50	13.11 = 18.06%
PS 25 I	80	0.697	800	1.295	4.76	70	19.08 = 26.28%
PS 25 II	40	0.348	400	0.651	2.39	70	9.0 = 24.79%

Auch hier (siehe Abb.3) zeigt sich eine lineare Zunahme des Umsatzes mit wachsendem Initiatorzerfall. Die Umsätze sind jedoch bei gleicher Reaktionsdauer wie bei der Fällungspolymerisation geringer als dort, was auf die kleinere Initiator- und Monomerkonzentration zurückzuführen ist.

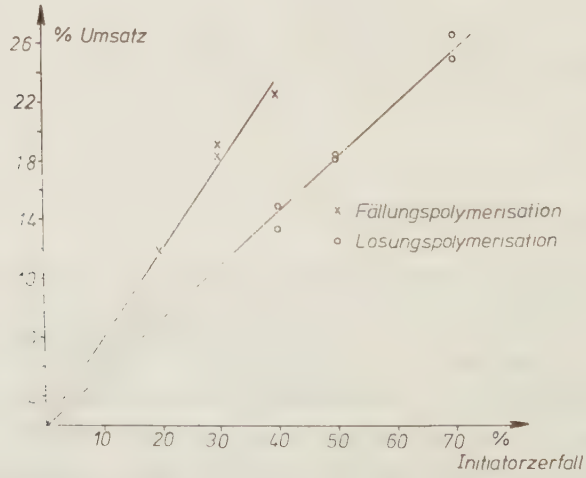


Abb.3: Umsatz in Abhängigkeit vom Initiatorzerfall bei der Polymerisation von Styrol in Methanol bzw. Benzol bei 64°C .

4.3 Überprüfung der Reaktionskinetik der Styrolpolymerisation

Die Gültigkeit des kinetischen Modells von Tobolsky (25) wurde an Hand einer Auftragung nach Friedlander (26) überprüft. Dazu wird die Gleichung (10) umgeformt in

$$(12) \qquad \ln \frac{[M]_o}{[M]} = \frac{2\,k_p\,(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}\,k_d^{1/2}}\,[I]_o^{1/2}\left[1-\left(\frac{[I]}{[I]_o}\right)^{1/2}\right],$$

so daß die Auftragung $\ln\frac{[M]_o}{[M]} / [I]_o^{1/2}$ gegen $\left(\frac{[I]}{[I]_o}\right)^{1/2}$ eine Gerade ergeben sollte mit dem Achsenabschnitt $K = \frac{2\,k_p\,(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}\,k_d^{1/2}}$ und der Steigung $-K$. Die Werte für diese Auftragung zeigt Tabelle 4.

Die graphische Darstellung in Abbildung 4 ergibt für beide Polymerisationstechniken dieselbe Gerade. Bei einer Ausgleichsrechnung mit dem Wert (0/1.0) als Fixpunkt ergibt sich K zu 8.981 $(\frac{1}{Mol})^{1/2}$ aus der Steigung, und 8.987 $(\frac{1}{Mol})^{1/2}$ aus dem Achsenabschnitt. Als Mittelwert erhält man damit $K = 8.984\ (\frac{1}{Mol})^{1/2}$.

Zur Überprüfung dieses Wertes wurde K mit Hilfe der Literaturangaben für die Polymerisationskonstanten berechnet ($K = \frac{2\,k_p\,(2f)^{1/2}}{k_a^{1/2}\,k_d^{1/2}}$). Einmal wurden dazu die Gleichungen von Olivé (27) für die Temperaturabhängigkeit von k_p und k_a herangezogen, als zweites die Gleichung von Tobolsky (28).

Für Styrol: (13) $\log k_p = 6.34 - 1295/T$

$\log k_a = 8.42 - 115/T$,

bzw.

$$(14) \qquad \frac{k_a}{k_p^2} = 5.68 \cdot 10^{-6}\, e^{\frac{12.46}{RT}}$$

Damit findet man für die Reaktionstemperatur von 64°C folgende Werte für die Konstanten:

$$k_p = 315.5\ \frac{Mol}{1\ sec}$$

$$k_a = 11.99 \cdot 10^7\ \frac{Mol}{1\ sec} \qquad \text{nach Olivé,}$$

Tabelle 4: Daten zur Überprüfung des kinetischen Modells nach Gleichung (12).*)

	Umsatz [%]	$\ln \frac{100}{100-U}$	$[I]_o$ $[\frac{Mol}{l}]$	$[I]_o^{1/2}$ $-[\frac{Mol}{l}]^{1/2}$	$\ln \frac{100}{100-U} / [I]_o^{1/2}$ $[\frac{l}{Mol}]^{1/2}$	$\frac{[I]}{[I]_o}$	$(\frac{[I]}{[I]_o})^{1/2}$
PS 19	11.94	0.127	0.018	0.136	0.934	0.8	0.894
PS 20 I	18.32	0.202	"	"	1.487	0.7	0.836
PS 20 II	19.16	0.213	"	"	1.564	0.7	0.836
PS 22	22.45	0.254	"	"	1.869	0.6	0.774
PS 26 I	13.38	0.144	0.0054	0.232	1.959	0.6	0.774
PS 26 II	14.79	0.160	"	"	2.177	0.6	0.774
PS 24 I	18.39	0.203	"	"	2.765	0.5	0.707
PS 24 II	18.06	0.199	"	"	2.710	0.5	0.707
PS 25 I	26.28	0.305	"	"	4.166	0.3	0.547
PS 25 II	24.79	0.285	"	"	3.876	0.3	0.547

*) $\frac{[M]_o}{[M]} = \frac{100}{100-U}$

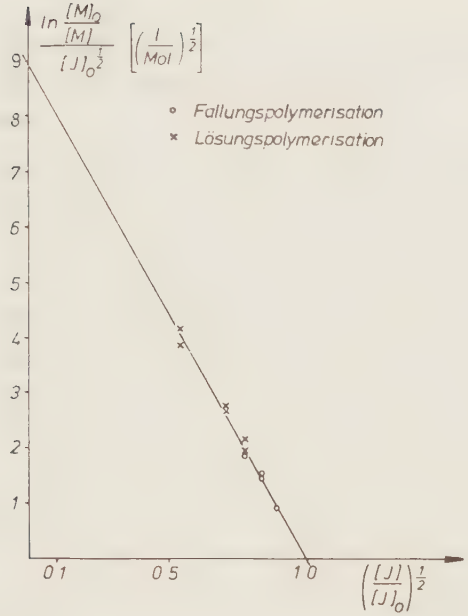


Abb.4: Auftragung von $\ln \frac{[M]_o}{[M]} / [I]_o^{1/2}$ gegen $(\frac{[I]}{[I]_o})^{1/2}$ für die Polymerisation von Styrol in Methanol bzw. Benzol bei 64°C.

und

$$\frac{k_a}{k_p^2} = 1373.28 \frac{1 \text{ sec}}{\text{Mol}} \qquad \text{nach Tobolsky.}$$

Da die Zerfallskonstante $k_d = 1.658 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\text{sec}}$ (siehe Gl.(4)) ist, berechnet sich K_{ber} zu $K_{ber} = 20.02 \cdot f^{1/2} (\frac{1}{\text{Mol}})^{1/2}$ (Olivé) bzw. $K_{ber} = 18.744\, f^{1/2} (\frac{1}{\text{Mol}})^{1/2}$ (Tobolsky). Ein Vergleich mit dem graphisch ermittelten Wert zeigt, daß die Efficiency des Initiators sehr viel kleiner ist, als es im allgemeinen bei Polymerisationen mit AIBN üblich ist (f = 0.5 - 0.6) (29). Sie liegt bei f = 0.20 (Olivé) bzw. 0.23 (Tobolsky). Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den Befunden von M.H.George (20), der für seinen Initiator Poly-(bisphenol-A-4,4´-azobis-4-cyanopentanoat) bei der Polymerisation von Styrol in DMF eine

Efficiency von f = 0.28 angibt. Er führt das auf die Größe des gebildeten Primärradikals zurück, durch die die Geschwindigkeit des Auseinanderdiffundierens stark verringert wird im Vergleich zu kleineren Primärradikalen, die z.B. aus AIBN entstehen. Dadurch ergibt sich aber eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Rekombination der gebildeten Radikale und somit eine Verkleinerung von f. Es handelt sich hierbei jedoch nur um eine gemittelte Efficiency, die sich aus den Einzelwerten der Efficiency für den polymeren Initiator allein und der Efficiency der Azogruppen im schon gebildeten Polystyrol zusammensetzt.
Der geringe Wert der Efficiency läßt darauf schließen, daß ein großer Teil des Initiators nicht in das Präpolymere eingebaut wird, so daß er bei der Aufarbeitung verlorengeht. Durch Elementaranalyse der Polymeren und Stickstoffbestimmung wurde das überprüft (siehe Tab.5).

Tabelle 5: Elementaranalyse der azogruppenhaltigen Polystyrole.

	% C	% H	% N	% N_{max} *)	N_{Anteil} **)
PS 20 II	91.58	7.83	0.21 ± 0.05	0.49	0.33 - 0.53
PS 22	91.91	7.83	0.16 "	0.36	0.31 - 0.58
PS 26 I	87.62	7.74	0.34 "	0.82	0.35 - 0.48
PS 26 II	87.51	7.86	0.36 "	0.74	0.42 - 0.55
PS 24	91.07	7.93	0.24 "	0.45	0.42 - 0.64
PS 25 I	91.88	7.77	0.17 "	0.21	0.57 - 1

*) % N_{max} ist der Wert, der erreicht wird, wenn der gesamte Initiator in das Präpolymere eingebaut wird.

**) N_{Anteil} entspricht dem eingebauten Initiatoranteil:

$$N_{Anteil} = \frac{\% N_{gef.}}{\% N_{max}}$$

Es zeigt sich hierbei, daß tatsächlich nicht aller Initiator im Polystyrol wiedergefunden wird, sondern nur ca. 50 % .

Der Anteil der Azogruppen, der in das Präpolymere eingebaut wird, kann überschlagsmäßig berechnet werden. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Wahrscheinlichkeit für den Zerfall einer Azogruppe durch a gegeben ist ($a = \frac{\%\ \text{Initiatorzerfall}}{100}$). Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Azogruppe intakt bleibt, wird durch (1-a) ausgedrückt. Bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 5 erhält man für ein Initiatormolekül, bei dem alle Azogruppen erhalten bleiben, eine Wahrscheinlichkeit von $(1-a)^5$. Für ein Molekül mit einer zerfallenen und vier intakten Azogruppen ist die Wahrscheinlichkeit $5a(1-a)^4$, für ein Molekül mit zwei zerfallenen und drei intakten Azogruppen $10a^2(1-a)^3$, mit drei zerfallenen und zwei intakten Azogruppen $10a^3(1-a)^2$, für vier zerfallene und eine intakte Azogruppe $5a^4(1-a)$, und für fünf zerfallene Azogruppen a^5. Die Gesamtwahrscheinlichkeit für den Zerfall der Initiatormoleküle ergibt sich damit zu

$$(15)\quad (1-a)^5 + 5(1-a)^4 a + 10(1-a)^3 a^2 + 10(1-a)^2 a^3 + 5(1-a)a^4 + a^5 \quad .$$

Zerfällt eine Azogruppe in einem Initiatormolekül und wird dadurch eine Polymerisation ausgelöst, werden die restlichen Azogruppen des Moleküls in das Präpolymere eingebaut. Nur wenn die entstehenden Bruchstücke rekombinieren, wird das Initiatormolekül nicht im Präpolymeren wiedergefunden. Der Anteil der Initiatorbruchstücke, der eingebaut wird, ist durch die Efficiency f gegeben, der Anteil, der nicht eingebaut wird, durch (1-f). Nur die Initiatormoleküle, in denen entweder keine Azogruppe zerfällt oder alle zerfallenen Azogruppen rekombinieren, gehen für den Einbau in das Präpolymere verloren. Die Wahrscheinlichkeit für den Nichteinbau von zerfallenen Initiatormolekülen wird durch folgende Gleichung gegeben:

$$(16)\quad (1-a)^5 + 5(1-a)^4 a(1-f) + 10(1-a)^3 a^2(1-f)^2 + 10(1-a)^2 a^3(1-f)^3 + \\ + 5(1-a)a^4(1-f)^4 + a^5(1-f)^5$$

Je nachdem, wieviele Azogruppen im Initiatormolekül zerfallen, wird eine unterschiedliche Anzahl Azogruppen in das Präpolymere eingebaut oder geht verloren. Bei Zerfall einer Azogruppe bleiben noch vier übrig, bei Zerfall von zwei Azogruppen noch drei usw. Die Wahrscheinlichkeit für die Zahl der Azogruppen N_z, die in

den Initiatormolekülen nach dem Zerfall noch enthalten sind, und die nicht in das Präpolymere eingebaut werden, berechnet sich dann mit Gleichung (17) aus Gleichung (16).

$$(17)\quad N_z = (1-a)^5 5 + 5(1-a)^4 a(1-f)4 + 10(1-a)^3 a^2(1-f)^2 3 + \\ + 10(1-a)^2 a^3(1-f)^3 2 + 5(1-a)a^4(1-f)^4 1 + a^5(1-f)^5 0$$

Die Wahrscheinlichkeit für die Zahl der Azogruppen, die nach dem Zerfall noch vorhanden sind, N_{max}, erhält man analog aus Gleichung (15) mit Gleichung (18).

$$(18)\quad N_{max} = (1-a)^5 5 + 5(1-a)^4 a\ 4 + 10(1-a)^3 a^2 3 + 10(1-a)^2 a^3 2 + \\ + 5(1-a)a^4 1 + a^5 0$$

Diese Zahl entspricht N_{max} in Tabelle 5. N_{Anteil} ergibt sich dann als $1 - \frac{N_z}{N_{max}}$. Für die verschiedenen Initiatorzerfälle kann N_{Anteil} mit der Efficiency $f = 0.23$ berechnet werden (Tab.6).

Tabelle 6: Berechnung von N_{Anteil} für die verschiedenen Initiatorzerfälle nach Gleichung (17) und (18) mit der Efficiency $f = 0.23$.

% Initiatorzerfall	N_{max}	N_z	N_{Anteil} ber.	N_{Anteil} gef.
30	3.501	2.630	0.25	0.33 - 0.53
40	3.001	2.039	0.32	0.31 - 0.58
50	2.499	1.533	0.39	0.42 - 0.64
70	1.500	0.743	0.51	0.57 - 1

Bei einem Vergleich der berechneten und der gefundenen Werte aus Tabelle 5 zeigt sich, daß rechnerisch bis auf den Wert des 40 %igen Zerfalls etwas geringere Werte erhalten werden. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß man bei der Berechnung berücksichtigen muß, daß der Initiator eine Molekulargewichtsverteilung mit Polymerisationsgraden bis $P = 20$ enthält. Die Initiatormoleküle

mit einem hohen Polymerisationsgrad haben einen sehr viel höheren Anteil beim Einbau von Azogruppen in das Präpolymere als niedermolekulare, da beim Zerfall einer Azogruppe dieser Moleküle eine sehr große Anzahl intakter Azogruppen in das Präpolymere eingebaut werden kann. Eine Berechnung von N_{Anteil} unter Berücksichtigung der Molekulargewichtsverteilung des Initiators wurde nicht durchgeführt.

Abschließend kann man feststellen, daß die Kinetik der Fällungspolymerisation in Methanol innerhalb der Fehlergrenzen nicht von der Kinetik einer Lösungspolymerisation zu unterscheiden ist. Im allgemeinen erfährt die Polymerisationsgeschwindigkeit bei einer Fällungspolymerisation eine Beschleunigung, wenn das Polymere ausfällt und dadurch der Abbruchschritt wegen der gehinderten Diffusion der Polymerradikale unwahrscheinlicher wird (30,31). Hier jedoch entspricht die Polymerisationsreaktion der Kinetik einer normalen radikalischen Polymerisation mit $v_w = K \cdot M \cdot [I]^{0.5}$. Dieses Verhalten findet man auch bei der Polymerisation von Methacrylnitril in Substanz (31), jedoch nur, wenn die Reaktion unter Rühren ausgeführt wird. Daraus kann man schließen, daß die Wachstumsreaktion der Polymerketten sehr viel schneller verläuft als die Fällungsreaktion. Das heißt, es fallen hauptsächlich die Polymerketten aus, die schon durch Kombination abreagiert haben, so daß das Wachstum nur in der Lösung stattfindet. Es müßte sich also auch eine monomodale Molekulargewichtsverteilung für die Präpolymeren ergeben, im Gegensatz zu anderen Fällungspolymerisationen, wo das Wachstum sowohl in der Lösung als auch im ausgefällten Polymeren vonstatten geht und deshalb eine bimodale Verteilung entsteht.

4.4 Charakterisierung der azogruppenhaltigen Polystyrole

Die Polystyrole wurden auf ihre Molekulargewichte und auf ihre Blocklänge hin untersucht.

Nach Tobolsky (25) kann man das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades P_n nach der folgenden Formel berechnen:

$$P_n = \frac{[M]_o - [M]}{f([I]_o - [I])} \qquad (19)$$

Dies wurde für die Polystyrole mit der Efficiency $f = 0.23$ durchgeführt (Tab. 7).

Tabelle 7: Berechnung des Molekulargewichts der Polystyrole nach Tobolsky (25).

	$[M]_o-[M]$ [Mol / l]	$[I]_o$ [Mol / l]	$[I]_o-[I]$ [Mol / l]	P_n	M_n
PS 19	0.417	0.018	0.00367	494	51400
PS 20 I	0.653	0.018	0.00554	512	53300
PS 20 II	0.684	0.018	0.00551	539	56100
PS 22	0.806	0.018	0.00740	473	49300
PS 26 I	0.099	0.0054	0.00216	199	20700
PS 26 II	0.110	0.0054	0.00216	221	23000
PS 24 I	0.139	0.0054	0.00270	224	23300
PS 24 II	0.136	0.0054	0.00270	219	22800
PS 25 I	0.201	0.0054	0.00378	231	24000
PS 25 II	0.189	0.0054	0.00378	217	22600

Als experimenteller Wert wurde viskosimetrisch das Molekulargewicht bestimmt und Gelchromatogramme der Produkte aufgenommen. Dabei wurden für die Mark-Houwink-Konstanten die Werte für reines Polystyrol verwendet. $M_{visk.}$ wird damit über die Beziehung

$$[\eta] = K M_{visk.}^{a}$$

aus der Viskositätszahl ermittelt. Die Werte der Konstanten betragen für Polystyrol in Benzol bei 25°C: $K = 9.52 \cdot 10^{-6}$ l/g und $a = 0.744$ (32). Die Eichung für die Gelchromatogramme erfolgte ebenfalls mit reinem Polystyrol.

Die Gelchromatogramme der Fällungspolymerisate mit einer Säule, deren Ausschlußmolekulargewicht 1 Million betrug, sind in Abbildung 5a dargestellt. Man findet beim Polystyrol mit dem geringsten Initiatorzerfall, PS 19, eine annähernd symmetrische Kurve und nur einen sehr geringen Anteil mit einem größeren Molekulargewicht als das Ausschlußmolekulargewicht der Säule. Die beiden anderen

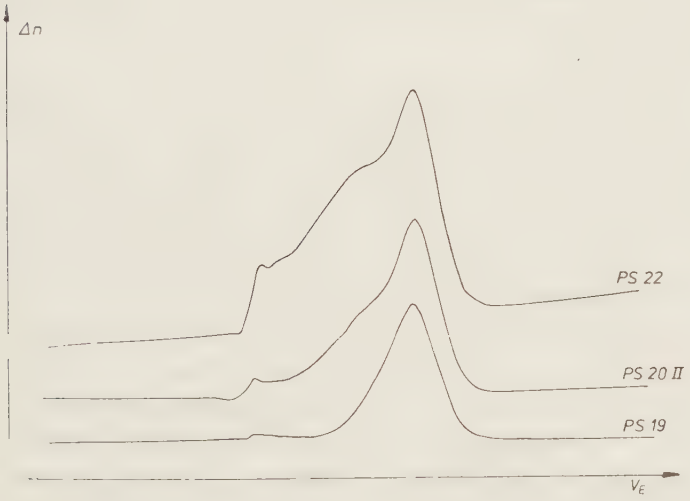


Abb. 5a: Gelchromatogramme der Polystyrole PS 19, 20 II und 22. Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF.

Polystyrole haben dagegen eine bi- bzw. trimodale Molekulargewichtsverteilung und einen größeren hochmolekularen Anteil. Diese Verteilungen können sich dadurch ergeben, daß ein Initiatormolekül, welches im Polystyrol eingebaut ist, noch einmal startet, so daß sich bei Kombination mit einem anderen Polymerradikal ein Molekül mit der doppelten Länge wie vorher bildet. Durch Kopplung zweier

solcher zweimal initiierten Polymerradikale können sogar Blöcke mit der dreifachen Länge der ursprünglichen entstehen.

Um eine bessere Auftrennung auch der höhermolekularen Produkte zu erhalten, wurden von den Fällungspolymerisaten auch Gelchromatogramme mit Styragelsäulen aufgenommen, die ein Ausschlußmolekulargewicht von $5 \cdot 10^7$ besaßen (Abb. 5b). Es zeigte sich kein großer Unterschied im Aussehen der Kurve, nur war der Anteil im Ausschlußmolekulargewicht, der von der Säule nicht mehr aufgetrennt wurde, nicht mehr so groß.

Die Gelchromatogramme der Lösungspolymerisate (Abb. 6) haben dagegen fast identisches Aussehen. Es handelt sich um normale Kurven mit einem sehr geringen hochmolekularen Anteil, der von der Säule (Ausschlußmolekulargewicht: 1 Million) nicht mehr aufgelöst wird.

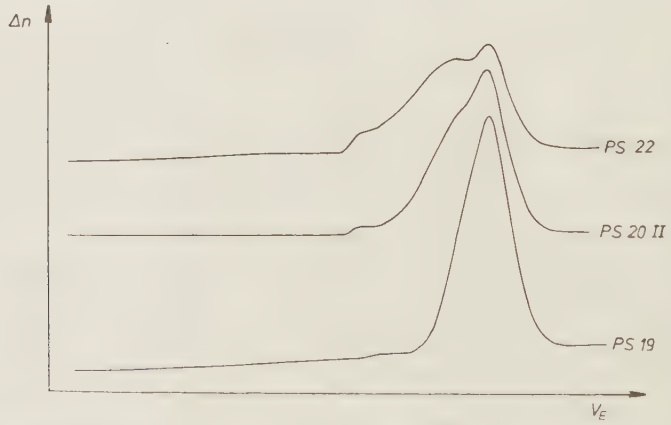


Abb. 5b: Gelchromatogramme der Polystyrole PS 19, 20 II und 22 . Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

Aus den Gelchromatogrammen kann man erkennen, daß bei den Fällungspolymerisaten ein höherer Anteil an Mehr-Blockpolymeren auftritt als bei den Lösungspolymerisaten, da bei ihnen eine bimodale Verteilung zu erkennen ist. Dies könnte darauf zurückgeführt werden, daß der Abbruch bei der Fällungspolymerisation

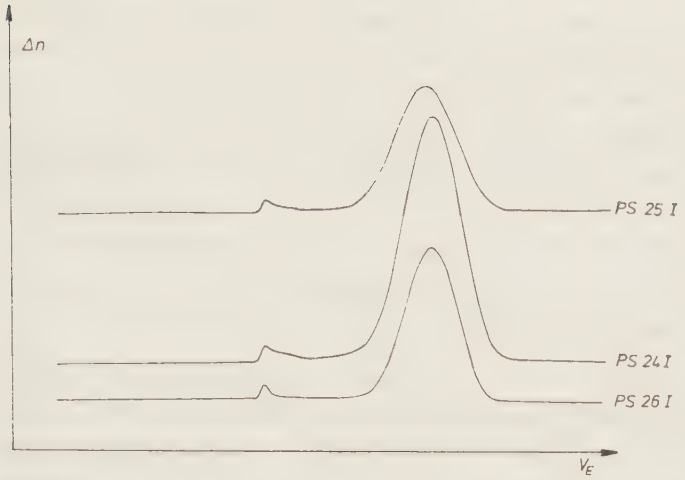


Abb.6: Gelchromatogramme der Polystyrole PS 26 I, 24 I und 25 I. Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF.

hauptsächlich mit Präpolymeren erfolgt. Bei der Lösungspolymerisation ist der Abbruch mit Initiatorradikalen aus statistischen Gründen bevorzugt.

Aus den Gelchromatogrammen wurden die Molekulargewichtsmittelwerte für die Polystyrole bestimmt. Dabei wurden von den Gelchromatogrammen der Polystyrole PS 20 II und PS 22 nur die der Styragelsäule verwendet. Für Polystyrol PS 19 wurden beide Chromatogramme ausgewertet. Die experimentell ermittelten Molekulargewichte sind den berechneten in Tabelle 8 gegenübergestellt.

Tabelle 8: Vergleich der berechneten und gefundenen Molekulargewichte der azogruppenhaltigen Polystyrole.

	$M_{n_{ber}}$	$M_{visk.}$	$M_{n_{GPC_1}}$	$M_{w_{GPC_1}}$	U_1	$M_{n_{GPC_2}}$	$M_{w_{GPC_2}}$	U_2
PS 19	51400	59200	33500	50100	0.49	36300	73200	1.01
PS 20 II	56100	80200	—	—	—	47300	137900	1.92
PS 22	49300	137000	—	—	—	57700	268250	3.65
PS 26 I	20700	31800	27000	36600	0.36	—	—	—
PS 24 I	23300	43300	25800	40200	0.56	—	—	—
PS 25 I	24000	47200	30100	44800	0.49	—	—	—

Dabei bedeutet der Index 1, daß die Werte mit der 1-Million-Säule bestimmt wurden, und der Index 2 mit der im Bereich höherer Molekulargewichte auflösenden Säule. Ein Vergleich der beiden Werte für PS 19 zeigt, daß bei Berücksichtigung der höhermolekularen Anteile mit der zweiten Säule eine breitere Verteilung resultiert (U_2 = 1.01 gegenüber U_1 = 0.49). Außerdem findet man bei den Fällungspolymerisaten allgemein eine hohe Uneinheitlichkeit, was bei einer bimodalen Verteilung auch erwartet werden mußte. Die Molekulargewichte steigen von dem Produkt mit dem geringsten Initiatorzerfall, PS 19, zum Produkt mit dem höchsten Initiatorzerfall, PS 22, auch merklich an.

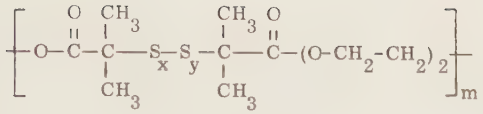
Bei den Lösungspolymerisaten resultieren dagegen einheitlichere Molekulargewichte. Die Uneinheitlichkeit U entspricht annähernd dem Wert einer radikalischen Polymerisation mit einem monofunktionellen Initiator (U = 0,5) bei Kombinationsabbruch. Der Vergleich der viskosimetrisch ermittelten und der aus den Gelchromatogrammen berechneten Molekulargewichte ergibt bei den Fällungspolymerisaten wiederum keine so gute Übereinstimmung mit den Literaturangaben wie bei den Lösungspolymerisaten. Das Viskositätsmittel $M_{visk.}$ kann über den Polymerisationsgrad $P_{visk.} = \frac{M_{visk.}}{M_{Monomer}} = (5+a)\frac{\nu}{2}$ berechnet werden ($M_{Monomer}$ = Molekulargewicht der Monomereinheit, a = Exponent der Mark-Houwink-Beziehung, a = 0.72 für Polystyrol, ν = kinetische Kettenlänge). Das Zahlenmittel erhält man mit

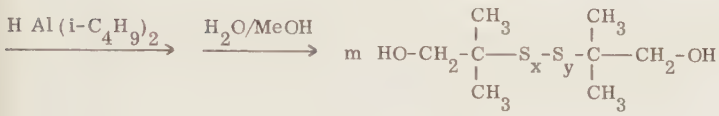
$$P_n = \frac{M_n}{M_{Monomer}} = 2\nu .$$

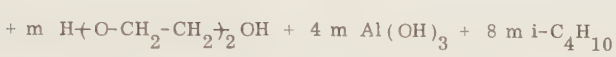
Daraus ergibt sich die Beziehung $P_{visk.} = 1.43\ P_n$ bzw. $M_{visk.} = 1.43\ M_n$ (27). Der Unterschied zwischen den berechneten und den durch Gelchromatographie bestimmten M_n-Werten ist darauf zurückzuführen, daß nach Gleichung (19) die Blocklänge bestimmt wird. Das Präpolymere kann aber auch Moleküle mit mehr als einem Block enthalten.

Zur Bestimmung der Blocklängen der Polystyrole wurde eine reduktive Spaltung der Estergruppen in den eingebauten Initiatorbruchstücken sowie eine Reduktion der noch vorhandenen Azogruppen mit Diisobutylaluminiumhydrid (Dibah) durchgeführt (21). Dabei bildet sich aus dem Ester ein primärer Alkohol.

(20)







Für 1 Mol Ester sind 2 Mole des Reduktionsmittels nötig, von denen 1 Mol mit der Carbonylgruppe und das andere mit der Alkoholatgruppe reagiert. Endprodukte sind Polystyrolblöcke mit Isobutylalkohol-Endgruppen. Um Nebenreaktionen durch Zerfall der Azogruppen bei höherer Temperatur zu vermeiden, wurden die Produkte zuerst bei Zimmertemperatur mit einem Überschuß an Dibah hydriert und dann erst die Esterspaltung bei Siedetemperatur des Lösungsmittels Toluol durchgeführt. Es muß dabei mit wasserfreiem Lösungsmittel und unter Stickstoffatmosphäre gearbeitet werden, da das Reagens sehr heftig mit aktivem Wasserstoff und Sauerstoff reagiert. Die Vollständigkeit der Reaktion läßt sich im IR-Spektrum durch das Verschwinden der Estercarbonylbande leicht überprüfen.

Die reduzierten Polystyrole wurden sowohl viskosimetrisch als auch gelchromatographisch untersucht (Abb. 7a,b). Dabei zeigen sich folgende Ergebnisse (Tab.9).

Tabelle 9: Molekulargewichte der reduzierten Polystyrole.

	$M_{visk.}$	$M_{n_{GPC_1}}$	$M_{w_{GPC_1}}$	U_1	$M_{n_{GPC_2}}$	$M_{w_{GPC_2}}$	U_2
PS 19 red	—	26500	35200	0.33	33000	49200	0.49
PS 20 II red	43000	32300	46700	0.45	34900	55900	0.60
PS 22 red	64000	39800	68300	0.72	36500	73200	1.00
PS 26 I red	18400	20700	24700	0.19	—	—	—
PS 24 I red	21400	19200	23900	0.25	—	—	—
PS 25 I red	21000	18900	23600	0.24	—	—	—

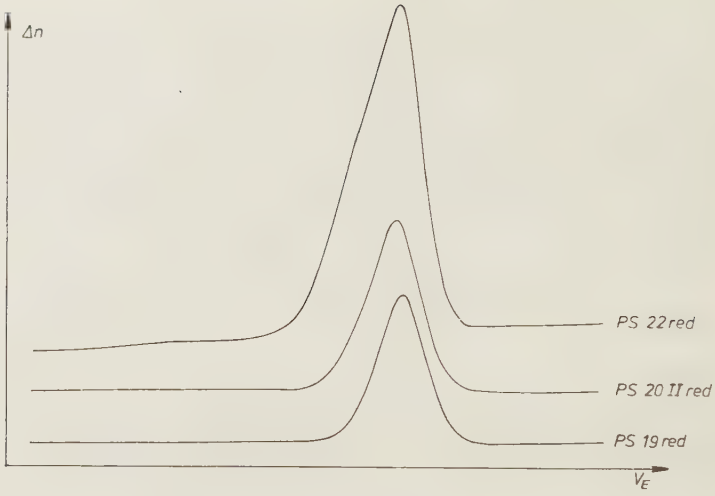


Abb. 7a: Gelchromatogramme der reduzierten Polystyrole PS 19 red, PS 20 II red, PS 22 red. Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

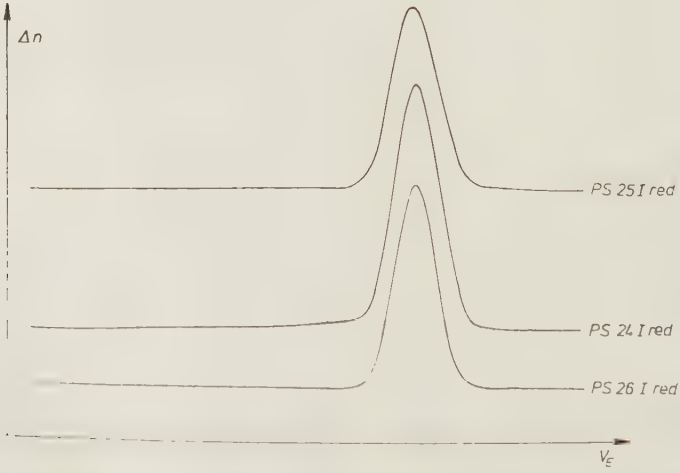


Abb. 7b: Gelchromatogramme der reduzierten Polystyrole PS 26 I red, PS 24 I red, PS 25 I red . Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Die Indexierung in Tabelle 9 erfolgte wie bei Tabelle 8. Die reduzierten Produkte der Fällungspolymerisation wurden trotz ihres relativ geringen Molekulargewichts auch auf die höherauflösende Säule gegeben, um einen besseren Vergleich mit den nichtreduzierten Polystyrolen zu ermöglichen. Dabei zeigt sich, daß die Blocklänge sowohl bei den Fällungspolymerisaten als auch bei den Lösungspolymerisaten jeweils ziemlich einheitlich ist (33000 - 36500 bei den Fällungspolymerisaten und 18400 - 21400 bei den Lösungspolymerisaten). Das heißt aber gleichzeitig, daß im PS 22 tatsächlich mehr Initiatormoleküle mehrmals gestartet haben als z.B. bei PS 19. Aus den Werten von M_{nPS} und M_{nPSred} läßt sich der Anteil der Moleküle bestimmen, die aus einem Block und aus mehreren Blöcken bestehen. Dabei sei a die Wahrscheinlichkeit, daß eine Azogruppe zu einem Block führt, a^2 die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von zwei Blöcken,usw. Damit erhält man die folgende Gleichung für das Zahlenmittel des Molekulargewichts.

$$(21) \qquad M_{nPS} = \frac{a\,M_{nPSred} + a^2\,2\,M_{nPSred} + a^3\,3\,M_{nPSred} + a^4\,4\,M_{nPSred}}{a + a^2 + a^3 + a^4}$$

Über den Wert $\frac{M_{nPS}}{M_{nPSred}}$, der für jedes Präpolymere bekannt ist, läßt sich der jeweils zugehörige Wert von a nach Trial und Error bestimmen.

$$(22) \qquad \frac{M_{nPS}}{M_{nPSred}} = \frac{a + 2a^2 + 3a^3 + 4a^4}{a + a^2 + a^3 + a^4}$$

Für die einzelnen Präpolymere ergeben sich mit den Werten von a = 0.10 (PS 19), a = 0.275 (PS 20 II), a = 0.41 (PS 22), a = 0.24 (PS 26 I), a = 0.27 (PS 24 I) und a = 0.42 (PS 25 I) folgende Aufteilung der Präpolymermoleküle in 1-Block- und Mehr-Blockpolymere (Tab.10).

Tabelle 10: Zahlenanteil der Polystyrolmoleküle mit 1 Block, 2, 3, und 4 Blöcken in Prozent.

	1-Blockp.	2-Blockp.	3-Blockp.	4-Blockp.
PS 19	90.0	9.0	0.9	0.09
PS 20 II	72.9	20.0	5.5	1.5
PS 22	60.7	24.9	10.2	4.2
PS 26 I	76.2	18.3	4.4	1.1
PS 24 I	73.4	19.8	5.3	1.4
PS 25 I	59.9	25.1	10.6	4.4

Man erkennt daraus, daß der Anteil an Mehrblockpolymeren mit steigendem Initiatorzerfall zunimmt. So steigt der Anteil von 2-Blockpolymeren beim PS 26 I (40 %iger Zerfall) mit 18.3 % auf 25.1 % beim PS 25 I (70 %iger Zerfall). Bei den 3-Blockpolymeren liegen die Werte bei 4.4 bzw. 10.6 % und bei den 4-Blockpolymeren bei 1.1 und 4.4 % . Dies ist dadurch zu erklären, daß mit höherem Initiatorzerfall auch die Wahrscheinlichkeit steigt, daß ein Initiatormolekül mit einer mittleren Anzahl von 5 Azogruppen zweimal initiiert.

Außerdem zeigt sich, daß bei gleichem Initiatorzerfall (40 %) der Anteil an Mehr-Blockpolymeren bei dem Fällungspolymerisat (PS 22) höher ist als bei dem Lösungspolymerisat (PS 26 I). Berechnet man mit den Werten von Tabelle 10 die Zahlenmittel und Gewichtsmittel des Molekulargewichts, so erhält man folgende Werte (Tab.11).

$$(23) \quad M_{wPS} = \frac{a\,M_{nPSred}^2 \quad a^2(2M_{nPSred})^2 + a^3(3M_{nPSred})^2 + a^4(4M_{nPSred})^2}{a\,M_{nPSred} + a^2\,2M_{nPSred} + a^3 3M_{nPSred} + a^4 4M_{nPSred}}$$

Tabelle 11: Vergleich der gefundenen und der nach Gleichung (21) und (23) berechneten Molekulargewichte der Präpolymeren.

	a	$M_{n\,ber.}$	$M_{n\,gef.}$	$M_{w\,ber.}$	$M_{w\,gef.}$
PS 19	0.10	36700	36300	40300	73200
PS 20 II	0.275	47300	47300	58300	137900
PS 22	0.41	57600	57700	73600	268300
PS 26 I	0.24	27000	27000	37100	36600
PS 24 I	0.27	25900	25800	31800	40200
PS 25 I	0.42	30200	30100	38800	44800

Die Zahlenmittel des Molekulargewichts stimmen im Vergleich der berechneten und gefundenen Werte bei allen Präpolymeren ziemlich gut überein. Die Gewichtsmittel weichen vor allem bei den Fällungspolymerisaten erheblich voneinander ab. Die gefundenen Werte sind sehr viel höher als die rechnerisch ermittelten. Dies könnte daran liegen, daß Übertragungen zu dem Diglykolanteil der Initiatorbruchstücke im Polymeren stattgefunden haben. Sie wirken sich auf das Zahlenmittel nicht aus, nur auf das Gewichtsmittel. Bei Reduktion des Präpolymeren wird die Verzweigung wieder abgespalten, so daß das reduzierte Präpolymere keinen Rückschluß auf eine Übertragung mehr zuläßt. Bei den Lösungspolymerisaten stimmen die berechneten und gefundenen Werte dagegen annähernd überein.

Bei einem Vergleich der anderen Molekulargewichte der nichtreduzierten und reduzierten Polystyrole läßt sich folgendes feststellen: Die Verringerung des Gewichtsmittels des Molekulargewichts und des Viskositätsmittels vom nichtreduzierten zum reduzierten Polystyrol fällt stärker aus, da beide Mittelwerte stärker auf Veränderungen im höhermolekularen Anteil des Produkts reagieren als das Zahlenmittel. Bei einem Vergleich der Gelchromatogramme von PS 26 I und PS 26 I red (siehe Abb. 8) ist deutlich zu erkennen, daß der Peak zwar bei etwa dem gleichen Molekulargewicht von ca. 6300 beginnt, aber der niedermolelulare Anteil ist beim reduzierten Polystyrol auf Kosten des höhermolekularen stark vergrößert. Dies bestätigt die Vermutung, daß nicht alle Moleküle aus zwei Blöcken bestanden haben.

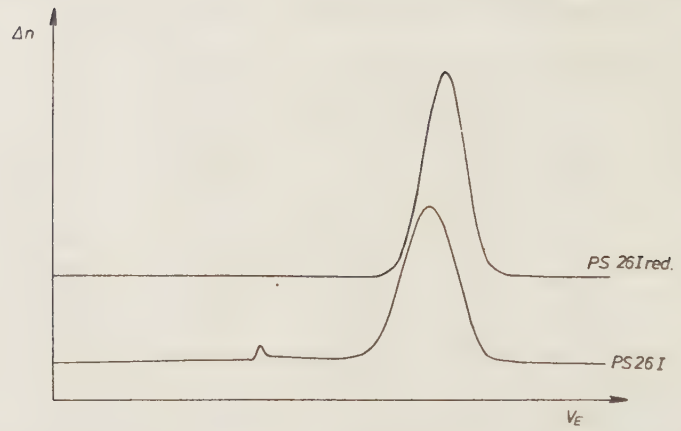


Abb.8: Vergleich der Gelchromatogramme von PS 26 I und PS 26 I red. Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Dies ist vor allem für die Polystyrole PS 20 II und PS 22 von Bedeutung. Da ihre reduzierten Produkte ebenfalls wie die Lösungspolymerisate eine monomodale Molekulargewichtsverteilung im Gelchromatogramm ergeben, wenn auch mit einer höheren Uneinheitlichkeit, beweist, daß es sich bei der bi- bzw. trimodalen Verteilung der Ausgangsprodukte nicht um eine Verteilung auf Grund des Wachstums in zwei Phasen (in Lösung und im gefällten Produkt) handelt. Sie resultierte lediglich aus der Kopplung einzelner Polystyrolblöcke.

Die nach Gleichung (19) berechneten Molekulargewichte sollten mit denen der reduzierten Polystyrole übereinstimmen (siehe Tab. 7 und 9). Ein Vergleich ergibt, daß bei den Fällungspolymerisaten die berechneten Molekulargewichte beträchtlich höher liegen als die gefundenen. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Bei den Lösungspolymerisaten ergibt sich dagegen annähernd Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten.

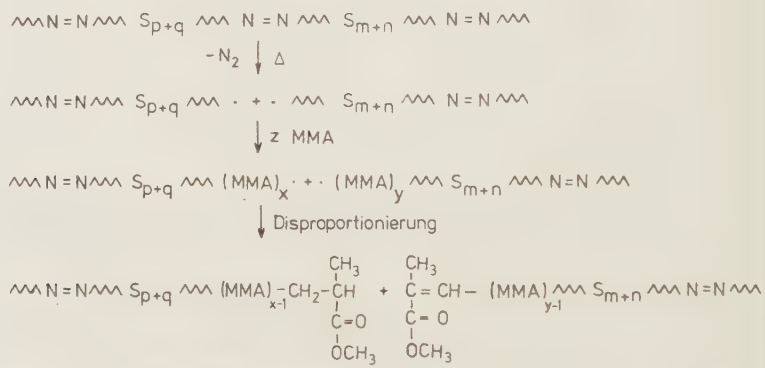
Nach diesen Ergebnissen kann davon ausgegangen werden, daß die späteren Blockcopolymeren der Fällungspräpolymeren Polystyrolblöcke mit einem Molekulargewicht von ca. 33000 bzw. 37000 oder Vielfache davon enthalten werden, während

die Präpolymeren der Lösungspolymerisation Blöcke mit einem Molekulargewicht von ca. 20000 und deren Vielfache ergeben. Die höhermolekularen Blöcke erhält man dann, wenn die beim Initiatorzerfall aus Initiatorbrücken zwischen zwei Polystyrolblöcken gebildeten Radikale rekombinieren, ohne eine Polymerisation gestartet zu haben.

5. Darstellung von Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und Methylmethacrylat

Im folgenden Abschnitt der Arbeit wird die Anwendung der azogruppenhaltigen Polystyrole zur Initiierung der Copolymerisation mit Methylmethacrylat beschrieben. Dies geht nach folgendem Schema vor sich (Gl.24):

(24)



Das Präpolymere bildet durch den Zerfall der Azogruppe zwei Initiatorradikale, an die das Methylmethacrylat anwachsen kann. Je nachdem, wieviel Azogruppen im Polystyrol vorhanden sind, und tatsächlich auch eine Polymerisation starten, erhält man unterschiedlich aufgebaute Blockcopolymere.

1: Zerfall einer Azogruppe in einem Initiatorbrückenmolekül zwischen zwei Polystyrolblöcken.

Erfolgt ein Anwachsen von Methylmethacrylat an die entstehenden Radikale, erhält man zunächst ein AB-Blockcopolymeres, da Methylmethacrylat bevorzugt durch Disproportionierung abbricht (33). Je nachdem, ob an den Enden der Polystyrolblöcke noch weitere Azogruppen vorhanden sind, ist auch dort eine Anlagerung von Methylmethacrylat möglich. Dies führt dann zu ABA-Blockcopolymeren. Wird dagegen kein Monomermolekül an die Initiatorradikale angelagert, erfolgt Rekombination der Bruchstücke und die Styrolblöcke addieren sich zu einem etwa doppelt

so langen Block. Daraus kann dann z.B. reines Polystyrol entstehen, falls keine weitere Azogruppe im Molekül vorhanden ist, die eine erneute Initiierung bewirkt.

2: Zerfall einer Azogruppe in einer Initiatorendgruppe eines Polystyrolmoleküls. Auch hier bildet sich nach Anlagerung von Methylmethacrylat an die entstandenen Radikalstellen ein AB-Blockcopolymeres, welches durch Disproportionierung abbricht. Ein ABA-Blockcopolymeres kann nur dann entstehen, wenn noch ein weiteres Initiatorbruchstück im Präpolymeren vorhanden ist, und zwar am anderen Ende des Polystyrolblocks.Dies kann sowohl ein Brückenmolekül zwischen zwei Styrolblöcken als auch eine Endgruppe sein.

Außerdem wird bei Zerfall einer Azogruppe, die nur an einer Seite mit einem Polystyrolblock substituiert ist, auch reines Polymethylmethacrylat entstehen, da dann auch ein Radikal gebildet wird, welches nicht an ein Polystyrolmolekül angeknüpft ist (siehe Gl.(25)).

$$(25) \qquad \sim\!(S)_y\!\sim N{=}N \sim \xrightarrow{MMA} \sim\!(S)_y\!\sim (MMA)_x + (MMA)_z \sim$$

Tritt jedoch Kombination der Initiatorradikale ohne Anlagerung von Methylmethacrylat ein, so erhält man wieder reines Polystyrol.
Aus diesen Überlegungen läßt sich schließen, daß die Bildung von ABA-Blockcopolymeren hauptsächlich von der Efficiency abhängt und ebenso die Sequenzlänge der beiden Komponenten. Die Polystyrolblöcke können ihre Länge z.B. verdoppeln (s. Gl.(24)), indem die Azogruppe eines Initiatorbrückenmoleküls zerfällt, und ohne eine Polymerisation zu starten, wieder rekombiniert.

Bei den Polymethylmethacrylatblöcken liegt der Fall etwas anders. Zerfällt eine Azogruppe in einem Initiatorbrückenmolekül zwischen einem Styrol- und einem Methylmethacrylatblock, wird entweder neues Methylmethacrylat anwachsen und gleichzeitig der erste Block abgespalten, so daß Homo-Polymethylmethacrylat neben AB-Blockcopolymeren gebildet wird; oder es tritt Rekombination ein, was ebenfalls zu keiner Veränderung der Blocklänge führt. Die Polymethylmethacrylatblöcke in den Blockcopolymeren können also auch durch Rekombination der Initiator-

radikale ihre Länge nicht verdoppeln, so daß ihre Blocklänge ziemlich einheitlich sein dürfte. Nur das homopolymere Polymethylmethacrylat, das dadurch entstanden ist, daß Azogruppen in Initiatorendgruppen am Präpolymeren zerfallen sind, und das noch intakte Azogruppen enthält, kann durch Weiterreaktion dieser Initiatorgruppen seine Kettenlänge vergrößern. Dies ist dann möglich, wenn z.B. eine zu einem PMMA-Block benachbarte Azogruppe zerfällt oder wenn eine entferntere zerfällt und die dazwischenliegenden rekombinieren. Dies wird jedoch nicht sehr häufig der Fall sein.

In den Blockcopolymeren sind die PMMA-Blöcke dagegen über Initiatorbrücken nur mit Polystyrolblöcken verbunden. Es gibt keine Polymethylmethacrylatblöcke, die über Initiatorbrücken verknüpft sind, da ihre Bildung nach dem Polymerisationsschema nicht möglich ist. Deshalb kann eine entsprechende Reaktion nicht erfolgen.

Es läßt sich aus diesen Überlegungen aber ebenfalls folgern, daß, sobald einmal ein Polymethylmethacrylatblock an ein Präpolymeres angewachsen ist, auf alle Fälle ein AB-Blockcopolymeres gebildet wird, auch wenn zwischen dem Styrol- und dem Methylmethacrylatblock noch intakte Azogruppen vorhanden sind.

Bei Zerfall dieser Azogruppen wird nämlich entweder ein neuer Methylmethacrylatblock anwachsen und der alte abgespalten, oder es tritt Kombination ein, so daß der alte Zustand erhalten bleibt.

Aus diesem Grunde ist es sogar günstig, daß die Efficiency der Präpolymeren nicht so hoch ist, da bei einer zweifachen Initiierung schon vorhandene Methylmethacrylatblöcke als Homopolymeres abgespalten werden und für die Blockcopolymerisation verlorengehen.

Bei einem Präpolymeren, das im Durchschnitt noch 3 bis 4 Azogruppen enthält, was bis zu einem Initiatorzerfall von 50 % noch möglich ist, müßte demnach der überwiegende Teil des Polymeren zumindest zu AB-Blockcopolymeren umgesetzt werden. Bei dem Anteil der Moleküle, der als Endgruppen ein Initiatorbruchstück mit je 3 oder 4 Azogruppen enthält, ist dann auch ein Wachstum nach zwei Seiten möglich, wobei sich ABA-Blockcopolymere bilden. $(AB)_n$-Blockcopolymere können nach dieser Methode überhaupt nicht entstehen. Dies wäre nur möglich, wenn die Methylmethacrylatradikale durch Kombination abbrechen würden und nicht durch Disproportionierung.

5.1 Lösungspolymerisation in Benzol

Die einfachste Polymerisationsmethode ist die Lösungspolymerisation. Sie wurde in den folgenden Ansätzen mit Benzol durchgeführt. Dazu wurden jeweils 3 g des Präpolymeren in 100 ml Lösungsmittel gelöst, was etwa 1/2 h dauerte. Danach wurde das Methylmethacrylat hineingegeben und das Reaktionsgefäß in ein auf Reaktionstemperatur aufgeheiztes Triäthylenglykolbad getaucht. Die Badtemperaturen lagen hierbei bei 75 bzw. 85°C, was einer Innentemperatur im Kolben von 75 bzw. 80°C entsprach. Es wurde dann bis zu vollständigem Initiatorzerfall (ca. 97 bzw. 99 %) polymerisiert und zwar 5 bzw. 7 Halbwertszeiten des Initiatorzerfalls. Das entsprach bei den 75°C-Produkten 19 Stunden (7 $t_{1/2}$), bei den 85°C-Produkten 5 Stunden 30 min (5 $t_{1/2}$). Zuerst sollen die Ansätze beschrieben werden, die mit den in Methanol hergestellten Präpolymeren (PS 20, 22) gebildet wurden. Von PS 19 wurden keine Blockcopolymeren hergestellt, da die Bildung dieses Präpolymeren nur mit einer sehr geringen Ausbeute möglich war. Die Ansätze zeigt die Tabelle 12.

Tabelle 12: Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 20 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min bzw. 5 h 30 min, Benzolmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Temp. [°C]	Ausbeute *)
B 20/85/4.5	PS 20 II	4.5	42.0	85	4.31g = 31.0 %
B 20/85/6	PS 20 I	6	56.1	"	5.17g = 38.6 %
B 20/85/9	PS 20 I	9	84.1	"	6.21g = 38.1 %
B 20/85/12	PS 20 I	12	112.2	"	5.71g = 24.1 %
B 20/85/15	PS 20 II	15	140.2	"	9.37g = 45.4 %
B 20/85/20	PS 20 II	20	187.0	"	11.67g = 46.3 %
B 20/75/4.5	PS 20 II	4.5	42.0	75	4.79g = 42.5 %
B 20/75/6	PS 20 II	6	56.1	"	5.77g = 49.3 %
B 20/75/9	PS 20 II	9	84.1	"	7.85g = 57.6 %
B 20/75/12	PS 20 II	12	112.2	"	8.31g = 47.3 %
B 20/75/15	PS 20 II	15	140.2	"	10.84g = 55.8 %
B 20/75/20	PS 20 II	20	187.0	"	14.02g = 58.9 %

*) % Ausbeute bezogen auf MMA nach Abzug der eingesetzten Präpolymermenge

Die graphische Darstellung der Ausbeuten in Abhängigkeit von dem Verhältnis Monomermenge zu Präpolymermenge zeigt die Abbildung 9 .

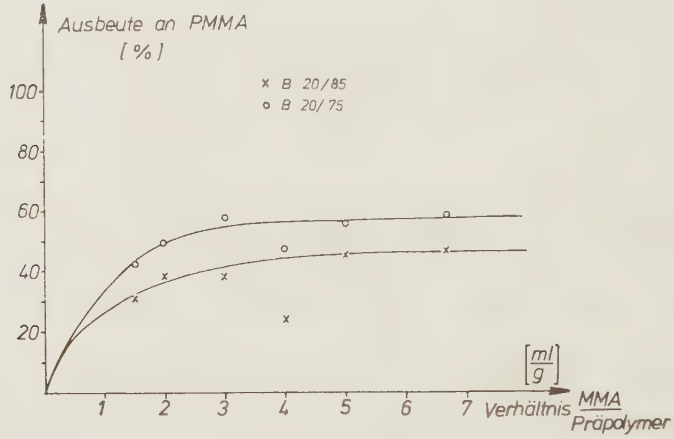


Abb.9: Ausbeute bei der Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 20 .

Man erkennt deutlich einen Anstieg der absoluten Ausbeute mit steigender MMA-Konzentration, während die prozentuale Ausbeute bezogen auf die MMA-Konzentration einem Sättigungswert von ca. 47 % (bei 85°C) bzw. 58 % (bei 75°C) zustrebt. Die geringeren Werte für die Ausbeuten bei höherer Temperatur sind wahrscheinlich auf die kürzere Reaktionszeit (5 $t_{1/2}$ gegenüber 7 $t_{1/2}$) zurückzuführen. Bei gleicher Reaktionszeit hätte man erwartet, daß auf Grund der höheren Radikalkonzentration bei höherer Temperatur auch mehr Polymeres entsteht.

Ein Vergleich mit einer AIBN-Polymerisation zeigte, daß dieAusbeuten der Blockcopolymerisation nur wenig unter denen einer Polymerisation mit einem niedermolekularen Initiator lagen. Dort betrug die Ausbeute bei gleicher Initiatorkonzentration für die Polymerisation analog zu Ansatz B 20/85/20 55.8 % im Gegensatz zu 43.4 % mit dem Präpolymeren. Daraus kann man schließen, daß die Efficiency des Präpolymeren nicht so groß wie bei AIBN ist.

Die Ansätze mit dem Präpolymeren, welches bis zu einem Initiatorzerfall von 40 % polymerisiert worden war, zeigt die Tabelle 13 .

Tabelle 13: Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 22 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min bzw. 5 h 30 min, Benzolmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Temp. [°C]	Ausbeute *)
B 22/85/3	PS 22	3	28.0	85	3.73 g = 26.0 %
B 22/85/4.5	PS 22	4.5	42.0	85	4.44 g = 34.2 %
B 22/85/9	PS 22	9	84.1	85	6.13 g = 37.2 %
B 22/85/12	PS 22	12	112.2	85	7.37 g = 38.9 %
B 22/85/20	PS 22	20	187.0	85	10.57 g = 40.4 %
B 22/75/4.5	PS 22	4.5	42.0	75	4.63 g = 38.7 %
B 22/75/9	PS 22	9	84.1	75	6.93 g = 46.7 %

*) % Ausbeute bezogen auf MMA

Die graphische Auftragung der Ausbeuten zeigt Abbildung 10 .

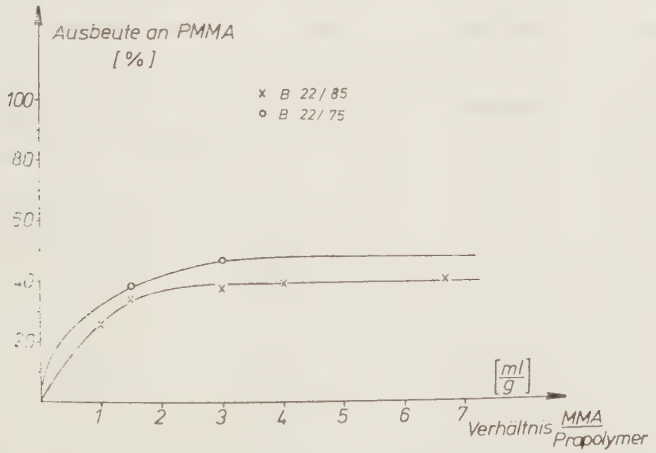


Abb.10: Ausbeute bei der Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 22 .

Auch hier liegen die Werte für die 85°C-Polymerisation unter denen der 75°C-Reaktionen. Es zeigt sich ebenfalls ein starker Anstieg der absoluten Ausbeuten und ein Anwachsen der prozentualen Ausbeuten bis zu einem Grenzwert. Im Vergleich mit den Reaktionen des Präpolymeren PS 20 (siehe Tab. 12) sind hier die Ausbeuten jedoch nicht so hoch. Der Grenzwert für die prozentuale Ausbeute beträgt für die 85°C Polymerisation des PS 22 ca. 40 %, für PS 20 ca. 47 % und für die 75°C -Polymerisation bei PS 22 ca. 48 % und bei PS 20 ca. 58 %. Das heißt, daß mit stärker azogruppenhaltigen Präpolymeren mehr Polymeres gebildet worden ist. Das ist verständlich, da hierbei auch mehr Initiatorradikale entstehen und die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration abhängig ist. Versuche, Präpolymere zu synthetisieren, die noch weniger Azogruppen enthielten als PS 22, waren in Methanol fehlgeschlagen auf Grund der starken Vernetzung des Produktes. In Benzol dagegen konnte eine Versuchsreihe mit Initiatorzerfällen von 40 % (PS 26), 50 % (PS 24) und 70 % (PS 25) durchgeführt werden. Die Copolymerisationen dieser Produkte sind in dem folgenden Teil aufgeführt (siehe Tab.14).

Tabelle 14: Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min, Benzolmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Ausbeute *)
B 26/75/3	PS 26 I	3	28.0	4.00 g = 35.6 %
B 26/75/9	PS 26 I	9	84.1	7.88 g = 57.3 %
B 26/75/15	PS 26 I	15	140.2	12.13 g = 65.0 %
B 24/75/3	PS 24 II	3	28.0	4.04 g = 37.0 %
B 24/75/6	PS 24 II	6	56.1	5.96 g = 52.7 %
B 24/75/12	PS 24 II	12	112.2	9.38 g = 56.8 %
B 24/75/15	PS 24 II	15	140.2	10.92 g = 56.4 %
B 25/75/3	PS 25 II	3	28.0	3.60 g = 21.4 %
B 25/75/6	PS 25 II	6	56.1	4.38 g = 27.5 %
B 25/75/12	PS 25 I	12	112.2	8.40 g = 48.1 %
B 25/75/15	PS 25 II	15	140.2	9.95 g = 49.5 %

*) Prozentangabe bezogen auf MMA

Die graphische Auftragung in Abbildung 11 läßt auch hier erkennen, daß die Konzentration an Azogruppen der ausbeutebestimmende Faktor ist. Dies trifft auch bei einem Vergleich mit den in Methanol hergestellten Präpolymeren zu.

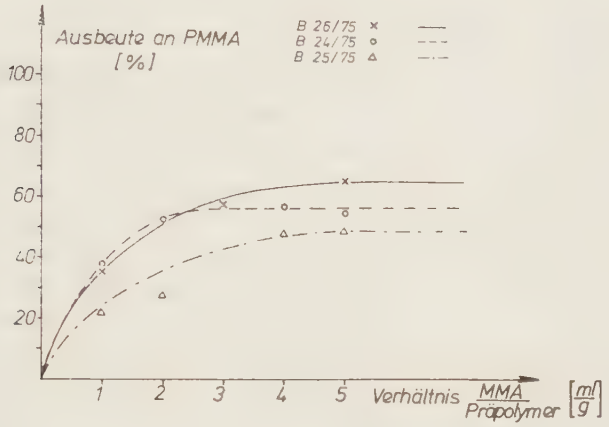


Abb.11: Ausbeute bei der Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

Nach Gleichung (11) sollte bei der "dead-end"-Polymerisation eine lineare Abhängigkeit des Ausdrucks $\ln \frac{[M]_\infty}{[M]_0}$ von der Wurzel der Initiatorkonzentration bestehen. Dies wurde mit den Grenzwerten der Ausbeuten bei den Polymerisationen der verschiedenen Präpolymeren und den durch N_2-Bestimmung ermittelten Initiatorkonzentrationen der Präpolymeren überprüft (siehe Tab.15).

Tabelle 15: Daten zur Überprüfung des kinetischen Modells der "dead-end"-Polymerisation (Gl.(11)).

	U [%]	$\ln (1-\frac{U}{100})$ *)	% N	$\sqrt{\%\ N}$
PS 20 II	58	-0.868	0.21	0.46
PS 22	48	-0.654	0.16	0.40
PS 26 I	65	-1.050	0.34	0.58
PS 24 I	56	-0.821	0.24	0.49
PS 25 I	48	-0.654	0.17	0.41

*) $\frac{[M]_\infty}{[M]_0} = 1 - \frac{U}{100}$

Die graphische Auftragung (Abb.12) ergibt eine Gerade. Damit ist die Gültigkeit der Gleichung (11) für die Copolymerisation in Benzol bestätigt.

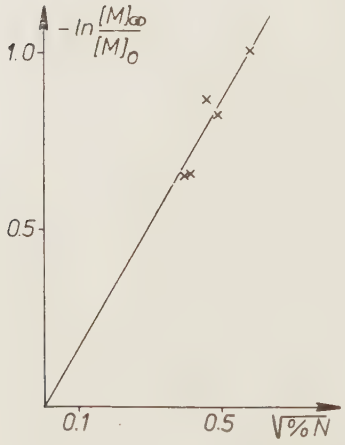


Abb.12:
Auftragung von $-\ln\frac{[M]_\infty}{[M]_0}$ gegen die Initiatorkonzentration nach Gleichung (11).

5.2 Fällungspolymerisation in Cyclohexan

Die Darstellung von Blockcopolymeren mit Hilfe der Fällungspolymerisation ist schon mit gutem Erfolg durchgeführt worden (23). Dabei wurde Cyclohexan als Reaktionsmedium gewählt, welches ein Lösungsmittel für Polystyrol und Methylmethacrylat ist, das Blockcopolymere und das Polymethylmethacrylat jedoch nicht löst.

In den folgenden Ansätzen wurde das Präpolymere zuerst ca. 1/2 h lang in Cyclohexan gerührt, dann das Methylmethacrylat zugegeben und die Mischung in das aufgeheizte Bad getaucht. Wie bei den Polymerisationen in Benzol werden zuerst die Präpolymeren beschrieben, die in Methanol hergestellt worden waren (siehe Tab.16).

Tabelle 16: Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75 bzw. 85°C mit dem Präpolymeren PS 20 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min bzw. 5 h 30 min, Cyclohexanmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Temp. [°C]	Ausbeute *)
C 20/85/2	PS 20 I	2	18.7	85	3.93 g = 53.4 %
C 20/85/3	"	3	28.0	"	4.77 g = 63.0 %
C 20/85/4.5I	"	4.5	42.0	"	6.00 g = 71.2 %
C 20/85/4.5II	"	4.5	42.0	"	5.82 g = 66.9 %
C 20/85/6	"	6	56.1	"	7.36 g = 77.6 %
C 20/85/9	"	9	84.1	"	9.57 g = 78.0 %
C 20/85/12	"	12	112.2	"	13.64 g = 94.7 %
C 20/85/15	"	15	140.2	"	16.30 g = 94.7 %
C 20/75/3	PS 20 II	3	28.0	75	5.14 g = 76.2 %
C 20/75/4.5	"	4.5	42.0	"	6.61 g = 78.6 %
C 20/75/6	"	6	56.1	"	7.83 g = 86.0 %
C 20/75/9	"	9	84.1	"	9.92 g = 82.1 %
C 20/75/12	"	12	112.2	"	13.02 g = 89.2 %
C 20/75/15	"	15	140.2	"	15.85 g = 91.5 %

*) Ausbeute bezogen auf MMA

Betrachtet man die graphische Darstellung dieser Werte (Abb.13), so erkennt man, daß der Temperaturunterschied in den Ausbeuten nur bei geringer Monomerkonzentration einen Effekt hatte. Im Ganzen gesehen ergibt sich ein ähnlicher Verlauf wie bei der Lösungspolymerisation (Abb.9), nur sind die Werte sehr viel höher als dort. Die maximale Ausbeute beträgt bei der 85°C -Polymerisation ca. 95 % und bei der 75°C -Polymerisation 92 % , d.h. im Gegensatz zu der Lösungspolymerisation verzeichnet man hier die höhere Ausbeute bei der höheren Temperatur, obwohl der Unterschied ziemlich gering ist.

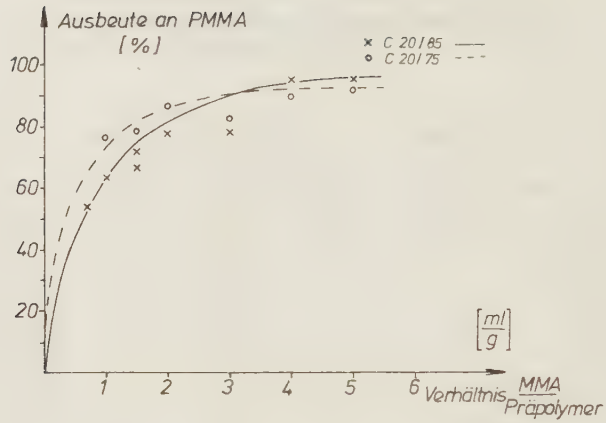


Abb.13: Ausbeute bei der Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 20 .

Als nächstes wurden die gleichen Versuche mit dem Präpolymeren durchgeführt, welches bis zu 40 %igem Initiatorzerfall reagiert hatte (siehe Tab.17).

Tabelle 17: Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75 bzw. 85°C mit dem Präpolymeren PS 22 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min bzw. 5 h 30 min, Cyclohexanmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Temp. [°C]	Ausbeute *)
C 22/85/3	PS 22	3	28.0	85	5.18 g = 77.6 %
C 22/85/4.5	"	4.5	42.0	"	6.42 g = 81.2 %
C 22/85/6	"	6	56.1	"	7.94 g = 87.9 %
C 22/85/9	"	9	84.1	"	10.80 g = 92.6 %
C 22/85/12	"	12	112.2	"	13.04 g = 89.4 %
C 22/85/15	"	15	140.2	"	16.08 g = 93.2 %
C 22/75/3	"	3	28.0	75	5.14 g = 76.2 %
C 22/75/4.5	"	4.5	42.0	"	6.75 g = 89.0 %
C 22/75/6	"	6	56.1	"	7.92 g = 87.6 %
C 22/75/9	"	9	84.1	"	10.88 g = 93.5 %
C 22/75/12	"	12	112.2	"	13.61 g = 94.5 %
C 22/75/15	"	15	140.2	"	16.20 g = 94.0 %

*) Prozentangabe bezogen auf MMA

Ebenso wie die Methanol-Präpolymeren wurden auch die in Benzol hergestellten Polystyrole für die Copolymerisation verwendet. Die Ansätze sind in Tabelle 18 aufgeführt.

Tabelle 18: Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, 24 und 25 (Polymerisationszeit: 19 h 1 min, Cyclohexanmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Präpolymer	MMA [ml]	MMA [mMol]	Ausbeute *)
C 26/75/3	PS 26 II	3	28.0	5.22 g = 79.1 %
C 26/75/9	"	9	84.1	10.88 g = 93.5 %
C 26/75/15	"	15	140.2	16.40 g = 95.4 %
C 24/75/3	PS 24 I	3	28.0	5.31 g = 82.3 %
C 24/75/6	"	6	56.1	8.07 g = 90.3 %
C 24/75/12	"	12	112.2	13.80 g = 96.2 %
C 24/75/15	"	15	140.2	16.32 g = 94.9 %
C 25/75/3	PS 25 I	3	28.0	5.26 g = 80.5 %
C 25/75/6	"	6	56.1	8.08 g = 90.5 %
C 25/75/12	"	12	112.2	13.62 g = 94.6 %
C 25/75/15	"	15	140.2	16.55 g = 96.5 %

*) Prozentangabe bezogen auf MMA

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 14 und 15 graphisch aufgetragen und lassen einen gut übereinstimmenden Verlauf der Ausbeuten unabhängig vom Initiatorgehalt des Präpolymeren erkennen. Der Kurvenverlauf entspricht außerdem dem der Ansätze mit PS 20 bei 75°C (siehe Abb. 13). Das bedeutet, daß bei der Fällungspolymerisation die Initiatorkonzentration im Präpolymeren keinen Einfluß auf die Ausbeute der Copolymerisation hat. Offensichtlich ist hier die Kinetik der "dead-end"-Polymerisation und ebenso die einer normalen radikalischen Polymerisation nicht mehr gültig, bei der eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wurzel der Initiatorkonzentration besteht. Es handelt sich um eine typische Fällungspolymerisation (31), wie sie schon Norrish und Smith (34) bzw. Hayden und Melville (35) für MMA in Cyclohexan gefunden haben. Sie beobachteten dabei eine beträchtliche Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit ab einem bestimmten Umsatz des Monomeren. Sie führten das darauf zurück, daß in dem ausgefallenen Polymeren

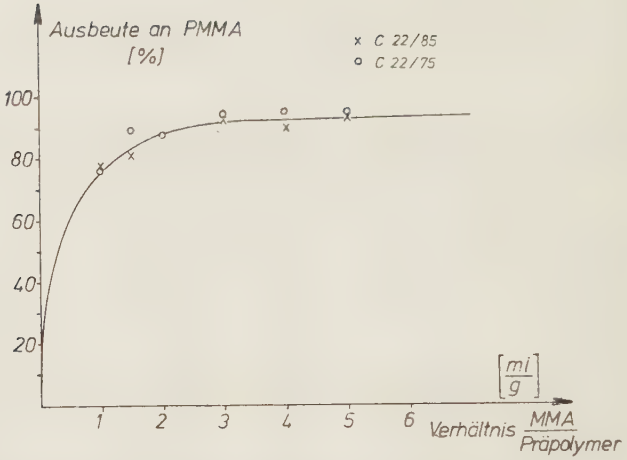


Abb.14: Ausbeute bei der Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 22 .

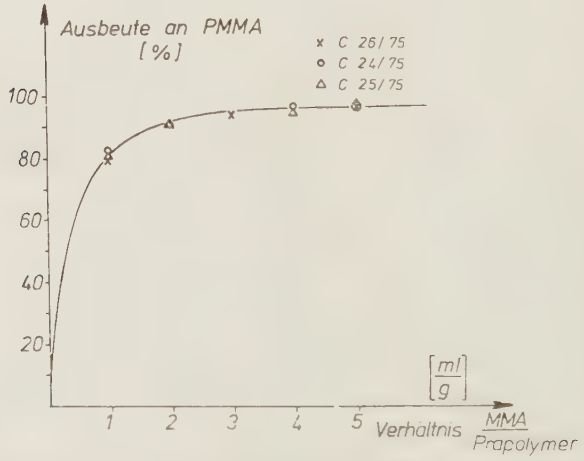


Abb.15: Ausbeute bei der Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, 24 und 25 .

Makroradikale eingeschlossen werden, die auf Grund ihrer gehinderten Diffusion kaum noch mit anderen Makroradikalen abbrechen können. Dadurch vermindert sich die Abbruchskonstante k_a und die Polymerisationsgeschwindigkeit steigt. Ebenso sollte sich dabei der Polymerisationsgrad der Produkte erhöhen, da das Wachstum natürlich nicht behindert wird. Es findet demnach ein Wachstum in zwei verschiedenen Medien statt, einmal in der Lösung, wenn erst wenig MMA an den Polystyrolblock angewachsen ist, und im ausgefallenen Polymeren. Es ist klar, daß unter diesen Bedingungen die Kinetik, wie sie z.B. bei der Lösungspolymerisation zutraf, hier nicht mehr gelten kann. Ebenso kann man sich vorstellen, daß die Initiatorkonzentration keinen Einfluß auf die Ausbeute mehr haben sollte, wenn lange genug polymerisiert wird. Da der Abbruch der wachsenden Ketten im ausgefallenen Polymeren sehr stark verringert ist, kann ein Wachstum theoretisch so lange erfolgen, bis kein Monomeres mehr vorhanden ist. Dies ist bei den hohen MMA/Präpolymerverhältnissen ja auch fast realisiert worden, wo Umsätze bis zu 96.5 % erreicht wurden.

6. Abtrennung der Homopolymeren vom Blockcopolymeren

Die Reaktionsprodukte der Copolymerisation bestehen aus dem Blockcopolymeren und homopolymerem Polymethylmethacrylat und Polystyrol. Zur Charakterisierung dieser einzelnen Komponenten ist es nötig, sie voneinander abzutrennen. Dies wurde auf unterschiedlichen Wegen versucht. Die fraktionierte und selektive Fällung hatte keine befriedigenden Ergebnisse gebracht (23), so daß andere Methoden ausprobiert werden mußten.

6.1 Dünnschichtchromatographie

Bei der Dünnschichtchromatographie wird das zu trennende Gemisch als Fleck auf eine beschichtete Platte aufgetragen, die als stationäre Phase dient. Diese kann aus Silicagel, Cellulose o.ä. bestehen. Dann wird die Platte in eine mit Fließmittel etwa 1 cm hoch gefüllte Entwicklungskammer gestellt, so daß die Flüssigkeit langsam durch Kapillarkräfte in der Schicht hochsteigt. Dabei werden die einzelnen Komponenten des Gemisches je nach Lösevermögen des Fließmittels und nach Adsorptionsvermögen der stationären Phase verschieden weit mit dem Lösungsmittel mitwandern. Das Verhältnis der Strecke, die eine Substanz gewandert ist, zu der Strecke vom Startpunkt zur Lösungsmittelfront, bezeichnet man als R_f-Wert. Zuerst wurde versucht, ein Lösungsmittel bzw. ein Lösungsmittelgemisch zu finden, das für die Homopolymeren und das Blockcopolymere unterschiedliche R_f-Werte aufweist. Dazu wurden Testversuche mit den reinen Homopolymeren und dem unbehandelten Copolymerisationsprodukt des Ansatzes C_9 (23), welches noch alle drei Komponenten enthielt, durchgeführt.

Die Chromatographieplatten bestanden aus Kieselgel 60 der Firma Merck und waren mit einem Fluoreszenzindikator versehen. Dadurch konnten die Polystyrolflecken durch Auslöschen der Fluoreszenz unter der UV-Lampe sichtbar gemacht werden. Die PMMA-Flecken wurden dagegen durch Bedampfen mit Jod oder Besprühen mit methanolischer Jodlösung kenntlich gemacht.

Als erstes Testgemisch wurde Aceton/Toluol gewählt. Dabei ist Toluol ein Lösungsmittel sowohl für Polysytrol als auch für Polymethylmethacrylat. Aceton löst dagegen nur Polymethylmethacrylat. Die Abhängigkeit der R_f-Werte von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches zeigte folgende Ergebnisse (Variation Aceton/Toluol in Volumenteilen: 70/10; 60/20; 50/30; 45/35; 40/40; 35/45; 30/50).

1) Das Polystyrol wandert in allen Fällen mit der Lösungsmittelfront.
2) Das Polymethylmethacrylat zeigte bei dem Aceton/Toluol-Verhältnis von 30/50 einen R_f-Wert von 0.36-0.54, der sich mit steigendem Aceton-Anteil mehr und mehr erhöhte, bis er bei einem Verhältnis von 60/20 den Polystyrolwert erreichte.
3) Das Gemisch aus Homopolymeren und Blockcopolymeren wurde zwar aufgetrennt, aber ein Fleck, der eindeutig als Blockcopolymeres identifiziert werden konnte, ließ sich nicht erkennen. Es wurde nur jeweils ein Polystyrolfleck an der Lösungsmittelfront entdeckt und ein dem Polymethylmethacrylat entsprechender Fleck, der sich je nach Aceton/Toluol-Verhältnis mit dem des Polystyrols überschnitt. Außerdem blieb noch ein Teil der Substanz jeweils am Start hängen. Sowohl durch Betrachtung unter der UV-Lampe als auch durch Jod-Bedampfung konnte festgestellt werden, daß dieser Teil neben Polystyrol auch Polymethylmethacrylat enthielt. Es konnte jedoch damit nicht nachgewiesen werden, daß es sich hierbei um eine einzige Substanz, d.h. das Blockcopolymere handelt.

Mit einem Testgemisch von 35 ml / 45 ml bzw. 30 ml / 50 ml Aceton/Toluol ist demnach nur eine Trennung von Polystyrol/Polymethylmethacrylatgemischen möglich, nicht jedoch eine zusätzliche Abtrennung eines Blockcopolymeren. Auch die Anwendung auf andere Copolymerisationsgemische mit anderem Polystyrol/Polymethylmethacrylat/Blockcopolymer-Verhältnis zeigte keine anderen Ergebnisse.

Ähnliche Resultate ergaben die Versuche mit dem Gemisch Butanon/Benzol (Volumenanteile Butanon/Benzol = 25/55; 35/45; 40/40; 45/35; 50/30). Dabei wanderte das Polystyrol wieder mit der Lösungsmittelfront, während das Polymethylmethacrylat eine Vergrößerung des R_f-Wertes von Null auf 0.86 - 0.93 mit steigendem Butanongehalt erfuhr. Das Gemisch ließ wieder deutlich den Polystyrolanteil an der Lösungsmittelfront erkennen und die entsprechenden Polymethylmeth-

acrylatflecken. Es blieb jedoch immer noch ein Startfleck, der nicht eindeutig als Blockcopolymeres identifiziert werden konnte.
Versuche mit Gemischen aus Butanon/Benzol und Aceton führten ebenfalls nicht zum Erfolg (Volumenanteile: 20/45/15; 25/45/10; 30/45/10; 30/40/10; 35/45/5; 40/30/10; 40/40/5). Weitere Lösungsmittel und -gemische waren Butanon/Toluol (35/45; 40/40), Dioxan, THF, $CHCl_3$, Dioxan/THF (35/45), Dioxan/Toluol (30/50; 40/40), Nitroäthan, Nitroäthan/Aceton (65/15; 60/20), Dioxan/n-Hexan (40/60; 50/50; 50/40). Sie ergaben jedoch keine besseren Resultate.

Daher wurde entsprechend den Versuchen von Kamiyama et al. (36) eine Gradientenchromatographie durchgeführt. Dabei wird in dem Entwicklungsgefäß eine bestimmte Menge eines Lösungsmittels vorgegeben und während der Entwicklung noch eine zweite Komponente hinzugefügt. Hier erfolgte die Entwicklung in einem Wittschen Topf, der zu Beginn der Chromatographie Benzol enthielt und in den durch die Deckelöffnung mit Hilfe einer Dosimatpumpe Butanon zugemischt wurde. Die Durchmischung der beiden Lösungsmittel wurde mit einem Magnetrührer durchgeführt.

Die Versuche ergaben übereinstimmend mit Kamiyamas Experimenten R_f-Werte von ca. 0.98 für Polystyrol und Null für Polymethylmethacrylat. Das Gemisch zeigte jedoch keine Auftrennung und verblieb am Start. Auch eine Variation des Gradienten in Bezug auf die Geschwindigkeit der Lösungsmittelzugabe brachte keine Verbesserung des Ergebnisses. Es könnte sein, daß das homopolymere PMMA das Blockcopolymere so einschließt, daß es von der Entwicklerflüssigkeit nicht herausgelöst werden kann. Dies kann daraus geschlossen werden, daß ein Blockcopolymeres, das durch selektive Extraktion (23) (aus Ansatz S_5) erhalten worden war, einen R_f-Wert von 0-0.36 aufweist, d.h. eine Verschmierung des Fleckes bis zur Mitte der Platte erfolgte. Bei Kamiyama waren die Blockcopolymeren dagegen als einzelne Flecke in der Mitte der Platte zu erkennen gewesen. Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß seine Blockcopolymeren zwar unterschiedliche Molekulargewichte, aber gleiche Styrol/Methylmethacrylat-Zusammensetzung hatten. Außerdem besaßen sie eine ziemlich enge Molekulargewichtsverteilung, da sie auf anionischem Weg hergestellt worden waren. Die Produkte der vorliegenden Arbeit

dürften dagegen auf Grund der abweichenden Synthese eine sehr viel breitere Verteilung der Blockcopolymeren in Bezug auf das Styrol/Methylmethacrylat-Verhältnis und das Molekulargewicht haben. Eine Abtrennung der Blockcopolymeren durch Dünnschichtchromatographie ist deshalb wohl nur schwer zu realisieren, da das Styrol/Methylmethacrylat-Verhältnis und die Blocklänge ebenfalls einen Einfluß auf den R_f-Wert haben (37,38). Daraus resultiert eine Verschmierung des Blockcopolymerenfleckes mit steigender Inhomogenität der Zusammensetzung.

6.2 Säulenchromatographie

Die Trennung der Homopolymeren von dem Blockcopolymeren wurde durch Affinitätschromatographie an Merckogel SI 500 versucht. Es wurde eine 1 m lange Säule mit einem Durchmesser von 1.2 cm verwendet. Als Testsubstanzen dienten Polystyrole mit definiertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung (Herst.: Pressure Chemical Company) und technisch hergestelltes Polymethylmethacrylat (Herst.: Röhm und Haas) bzw. mit dem Polyazoester initiiertes Polystyrol und Polymethylmethacrylat. Dabei zeigte es sich, daß bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel die technisch hergestellten Polystyrole gelchromatographisch, d.h. gemäß ihrem Molekulargewicht nach unterschiedlichen Zeiten eluiert wurden. Das mit dem Azoester synthetisierte Polystyrol und PMMA wurden dagegen von der Säule adsorbiert.
Deshalb wurde ein polares Lösungsmittel als Elutionsflüssigkeit gewählt, nämlich Butanon. Diesmal wurden zwar alle Substanzen eluiert, ihre Elutionsvolumina lagen jedoch so dicht beieinander, daß eine Trennung auf diesem Wege unmöglich erschien.

Als nächstes wurde eine Trennung mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie an verschiedenen Silicagelen versucht. Dabei wurde ein Waters-Chromatograph mit Refraktometer und UV-Meter (254 nm) als Detektor verwendet. Die Silicagele waren Lichrosorb SI 60, Lichrospher SI 4000, Perisorb A und Perisorb RP 18 .

1) Lichrospher SI 4000

Hierbei handelt es sich um ein durch und durch poröses Silicagel mit einem mittleren Porendurchmesser von 4000 Å. Im Gegensatz zu vielen anderen Gelen hat es keine Kugelgestalt.
Als Elutionsmittel wurden verwendet: THF, THF/Propanol-Gemische (Volumenanteile: 5:1, 3:2, 10:1, 20:1), THF/Cyclohexan-Gemisch (3:1), Dioxan, Butanon/Toluol (1:1). Dabei trat das Phänomen auf, daß ein Teil des Polystyrols zwar sofort eluiert wurde, der andere Teil dagegen von der Säule adsorbiert und erst nach anschließender Aufgabe von PMMA von diesem verdrängt und eluiert wurde. Bis auf die Fälle, wo Dioxan bzw. Butanon/Toluol als Lösungsmittel verwendet wurden, zeigte sich dieses Verhalten bei allen anderen Elutionsmitteln. Eine vollständige Trennung der Polymeren wäre jedoch auch hiermit nicht möglich gewesen, da die Elutionsvolumina für Polystyrol und Polymethylmethacrylat identisch waren.

2) Lichrosorb SI 60

Lichrosorb SI 60 entspricht in etwa dem auf den Dünnschichtchromatographieplatten verwendeten Kieselgel, so daß hier am ehesten ein Trenneffekt erwartet wurde. Es ist ebenfalls völlig porös mit einem Porendurchmesser von 60 Å, hat jedoch im Gegensatz zu Lichrospher Kugelgestalt.
Elutionsmittel waren hierbei THF, THF/Propanol (3:2) und Aceton/Toluol (7:9). Es trat jedoch auch bei dieser Säule der Effekt auf, daß das Polystyrol nicht vollständig eluiert wurde, sondern erst von Polymethylmethacrylat von der Säule verdrängt werden mußte. Außerdem zeigten beide Polymere wieder gleiche Elutionsvolumina.

3) Perisorb A

Unter Perisorb A versteht man ein Kieselgel, bei welchem die Teilchen aus einem inerten Kern und einer porösen Hülle bestehen. Die Teilchengröße beträgt 30-40 µ.
Als Lösungsmittel dienten THF, $CHCl_3$/THF-Gemische (1:1, 3:2, 7:3, 5:1, 9:1), Dioxan, Dioxan/Cyclohexan (1:1), Aceton/Toluol (3:5). Bei Verwendung von THF

als Elutionsmittel war zwar kein Adsorptionseffekt des Polystyrols zu beobachten, die Elutionsvolumina von Polystyrol und Polymethylmethacrylat unterschieden sich jedoch nicht, so daß eine Trennung nicht möglich war. Bei den anderen Lösungsmitteln dagegen wurde das Polystyrol sowohl an der Säule adsorbiert als auch vom PMMA verdrängt.

4) Perisorb RP 18

Perisorb RP 18 ist ein dem Perisorb A entsprechendes Kieselgel, dessen Oberfläche mit einem C_{18}-Siloxan belegt wurde, um die Adsorption daran zu verringern. Die Elutionsmittel waren diesmal THF, Chloroform und Dioxan. Trotz der verminderten Oberflächenaktivität zeigte sich auch bei diesem Kieselgel eine Adsorption des Polystyrols auf der Säule und zwar bei allen drei Lösungsmitteln. Als Beispiel ist in Abbildung 16 das Chromatogramm von Polystyrol wiedergegeben und die Peaks, die durch anschließende mehrmalige Aufgabe von PMMA hervorgerufen wurden. Man erkennt deutlich, daß die durch Polystyrol verursachten UV-Peaks immer kleiner werden. Das Polystyrol wird erst nach wiederholter Aufgabe von PMMA völlig von der Säule verdrängt und eluiert.

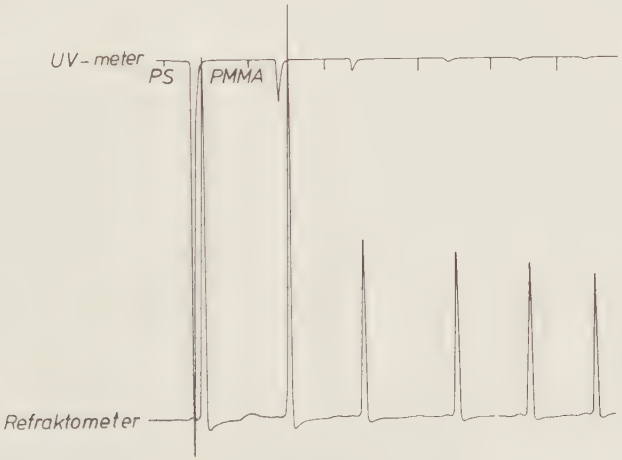


Abb.16: Adsorptionschromatogramm von Polystyrol und PMMA an Perisorb RP 18 in THF .

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Trennung von Homopolymeren und Blockcopolymeren auf dem Wege der Säulenchromatographie nicht erreicht wurde. Sobald kein Adsorptionseffekt des Polystyrols auf der Säule beobachtet wurde, ergaben sich auch keine unterschiedlichen Elutionsvolumina für das Polystyrol und das Polymethylmethacrylat. Die beiden Polymeren sind in ihrem Adsorptionsverhalten gegenüber den verwendeten Silicagelen zu ähnlich, um irgendeine Trennungsmöglichkeit zuzulassen.

6.3 Fraktionierung mit entmischenden Flüssigkeiten

Die Methode von R.Kuhn (39) wurde auf ihre Trennwirkung auf die Copolymerisate hin untersucht. Kuhn trennte Polymergemische in einem Arbeitsgang, indem er sie in einem Lösungsmittelgemisch bei hoher Temperatur löste, wo sie eine homogene Lösung ergaben. Die Lösungsmittel waren jedoch so gewählt, daß sie sich nach Abkühlung wieder entmischten, wobei die Polymeren in zwei verschiedene Phasen aufgetrennt wurden. Diese Methode hat den Vorteil der sehr einfachen und schnellen Durchführbarkeit und der Verminderung von Adsorptionseffekten, die z.B. bei Fällungen auftreten.
Eine Abschätzung, ob eine Trennung von zwei verschiedenen Polymeren in einem bestimmten Lösungsmittelgemisch möglich ist, kann nach Kuhn über den Vergleich der Löslichkeitsparameter von Polymeren und Lösungsmitteln erfolgen (PMMA: $\delta = 9.08 - 9.5\ (\frac{cal}{ml})^{0.5}$, PS: $\delta = 8.5 - 9.3\ (\frac{cal}{ml})^{0.5}$ (16)). Die Polymeren sollten einen nicht zu großen Unterschied in ihren Lösungsmittelparametern aufweisen, damit noch eine homogene Lösung erreicht werden kann ($\delta_1 - \delta_2 < 3$). Daneben darf die Differenz auch nicht zu klein sein, damit eine Trennung der Polymeren noch über einen gewissen Lösungsbereich erfolgen kann ($\delta_1 - \delta_2 > 0.5$). Für Polystyrol und Polymethylmethacrylat sollte demnach eine Trennung möglich sein.

Es wurden zuerst verschiedene Lösungsmittelgemische auf ihre Trennwirkung an Mischungen der beiden Homopolymeren ausprobiert. Es handelte sich hierbei um technisch hergestelltes Polystyrol (Herst.: BASF) und ein mit AIBN darge-

stelltes Polymethylmethacrylat. Von den untersuchten Lösungsmittelgemischen zeigten nur die folgenden eine Homogenisierung bei hohen Temperaturen und eine Phasentrennung bei Abkühlung: DMF/Cyclohexan (Volumenanteil: 1:1), Acetonitril/Aceton/Cyclohexan (5:1:5), Acetonitril/Aceton/CS_2 (5:1:5). Das Polystyrol wurde für die Untersuchungen in Cyclohexan bzw. Schwefelkohlenstoff gelöst, das Polymethylmethacrylat in DMF bzw. in Acetonitril/Aceton. Dann wurden beide Lösungen zusammengegeben und solange erwärmt, bis die Phasentrennung der beiden Lösungen verschwand und eine homogene Mischung entstand. Bei dem Cyclohexan/DMF-System sollte nach Abkühlung auf eine Temperatur oberhalb der Theta-Temperatur $T_\theta = 35^oC$ von Polystyrol, das Polystyrol in der Cyclohexanphase separiert sein. Dies war jedoch nicht der Fall. Beide Polymeren wanderten in die DMF-reichere Phase, so daß eine Trennung mit diesem Lösungsmittelgemisch nicht erreicht wurde.

Das zweite System, Acetonitril/Aceton/Cyclohexan, zeigte ebenfalls keine gute Trennwirkung. Das Polymethylmethacrylat bleibt zwar in der Acetonitril/Aceton-Phase gelöst, aber das Polystyrol wird nach Abkühlung der milchigen, homogenen Mischung wieder als weiße, schmierige Masse ausgeschieden bzw. an der Phasengrenzfläche abgesondert. In der Cyclohexanphase selbst wurden nur Spuren von Polystyrol gefunden.
Die dritte Mischung, Acetonitril/Aceton/CS_2, ergab dagegen eine vollständige Trennung des Testgemisches. Nach Zusammengießen der beiden Polymerlösungen und Erwärmen entstand eine einzige, etwas trübe Phase, die nach Abkühlung im Kühlschrank wieder zwei klare Phasen bildete mit einer geringen Grenzschicht aus einer weißen Substanz. Die beiden Phasen wurden voneinander separiert und eingedampft, um die Vollständigkeit der Trennung zu überprüfen. Dabei wurden 98 % des eingesetzten Polymethylmethacrylats in der oberen Acetonitril/Aceton-Phase wiedergefunden und 95 % des Polystyrols in der unteren CS_2-Phase.

Ein Gemisch aus Blockcopolymeren und den Homopolymeren ergab mit diesem Lösungsmittelgemisch jedoch eine Emulsion, die auch beim Erwärmen stabil blieb. Nach Abkühlen im Kühlschrank setzte sich langsam die CS_2-Phase ab. Sie enthielt aber nur wenige Milligramm Substanz. Die emulgierende Wirkung des Blockcopolymeren ist so stark, daß eine Abtrennung der Homopolymeren nicht mehr möglich ist.

6.4 Selektive Extraktion

Es war bereits gelungen (23), das Gemisch aus Homopolymeren und Blockcopolymeren durch selektive Extraktion der Homopolymeren mit Cyclohexan (Polystyrol) und Acetonitril (PMMA) nach der Methode von O´Driscoll (40) in die Komponenten aufzutrennen. Dazu mußte das Gemisch in einem Soxhlet über mehrere Wochen extrahiert werden, da das Polymere sehr stark zusammenklebte und die Extraktion nur sehr langsam vor sich gehen konnte.
Es wurde versucht, das Gemisch als Film zu extrahieren, wo es dem angreifenden Lösungsmittel eine möglichst große Oberfläche bieten sollte (41). Dabei kamen zwei Methoden in Betracht: 1) Aufziehen der Filme auf Aluminiumfolie und 2) Aufziehen der Filme auf Glaskugeln mit sehr geringem Durchmesser (d = 50 µ).

1) Extraktion von Filmen auf Aluminiumfolie

Eine 2 %ige Lösung der Polymeren in Chloroform wurde auf einen 25 cm x 40 cm großen Bogen Aluminiumfolie gegossen und verdunsten lassen. Es sollte sich dabei eine Verteilung des Polymeren von 0.5 g auf 500 cm^2 ergeben. Die Folie wurde anschließend in ca. 1 cm^2 große Teile zerschnitten und einmal in einem Kolben nur durch Stehenlassen extrahiert. Durch Rühren mit einem Magnetrührer wäre die Folie zerrieben worden. Die Extraktion mit Cyclohexan, die als erste vorgenommen wurde, war mit der Soxhletmethode erfolgreich, beim Stehenlassen dagegen wurde nur sehr wenig Substanz herausgelöst (ca. 1/7 der Menge, die im Soxhlet extrahiert wurde). Bei der Acetonitrilextraktion dagegen zeigte es sich, daß das Polymere nicht genügend auf der Folie haftete, so daß beim Kontakt mit dem Lösungsmittel der gesamte Film von der Folie abgelöst wurde und eine vernünftige Extraktion nicht mehr möglich war.

2) Extraktion von Filmen auf Glaskugeln

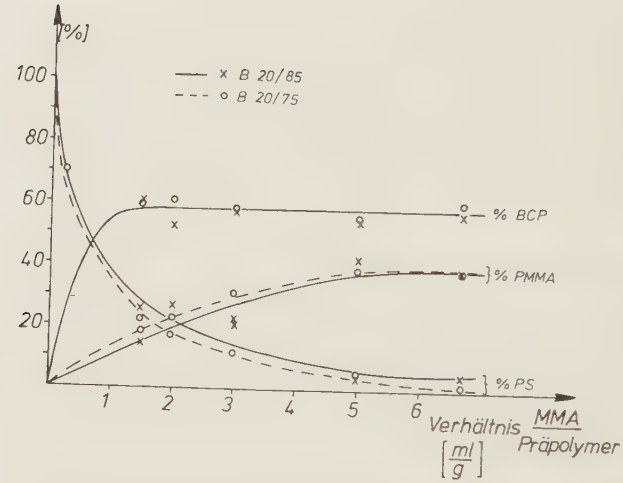
Für das Aufziehen der Filme auf die Glaskugeln wurden ebenfalls 2 %ige Lösungen der Polymeren in Chloroform mit ca. 30 g Kugeln am Rotationsverdampfer eingedampft. Die Schichtdicke des Polymerfilms sollte etwa 0.6 µ betragen. Testversuche mit reinem Polystyrol und PMMA zeigten, daß nur bei der Soxhlet-

extraktion die beiden Polymeren quantitativ und selektiv herausgelöst wurden. Und zwar konnten schon bei den jeweils ersten Fraktionen über 90 % des eingesetzten Polystyrols bzw. Polymethylmethacrylats erhalten werden, der Rest folgte mit der nächsten Fraktion. Beim Stehenlassen der beschichteten Kugeln ohne Rühren war wahrscheinlich die Diffusion des Lösungsmittels zu langsam, um eine schnelle Extraktion zu ermöglichen, so daß der Extraktionsprozeß hier sehr viel länger dauerte.

Bei einem Copolymerisationsgemisch konnte auf dem Weg der Soxhletextraktion ebenfalls eine Abtrennung von reinem Polystyrol und PMMA erreicht werden. Der Nachweis wurde durch IR-Spektroskopie der Fraktionen erbracht. Der in Cyclohexan und Acetonitril unlösliche Rückstand auf den Glaskugeln wurde mit Chloroform abgelöst. Er enthielt Polystyrol und Polymethylmethacrylat und sollte reines Blockcopolymeres sein.

Die gesamte Extraktion eines Copolymerisationsgemisches dauerte 1-1,5 Wochen, da das gesamte Homopolymere nicht immer mit den ersten beiden Lösungsmittelfraktionen herausgelöst werden konnte, und so lange extrahiert werden mußte, bis keine Substanz mehr im Extrakt nachzuweisen war. Diese Trennmethode erwies sich jedoch als einzige als erfolgreich, so daß sie trotz des hohen Zeitaufwandes zur Isolierung der Blockcopolymeren eingesetzt wurde. Zur Aufstellung der Massenbilanz wurden die einzelnen Lösungsmittelfraktionen eingedampft, in wenig Benzol gelöst, gefriergetrocknet und gewogen. Es zeigte sich, daß eine nahezu vollständige Rückgewinnung der eingesetzten Substanzmenge erfolgte.

Die Ergebnisse der Extraktionen von Lösungspolymerisaten sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt (Tab.19). Das Ergebnis der Extraktion ist auf den ersten Blick etwas überraschend (siehe Abb. 17a und b).



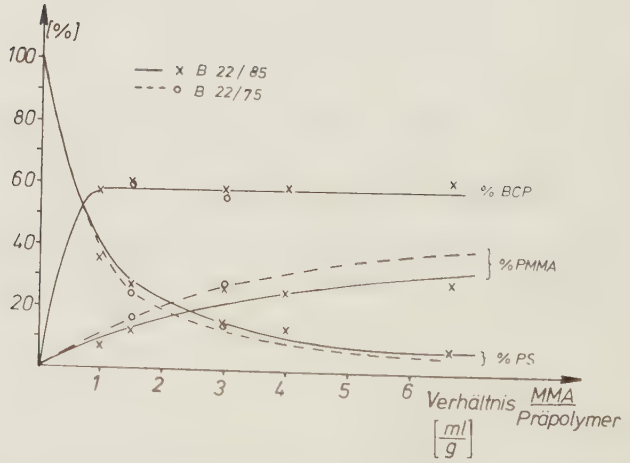


Abb. 17a und b: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 .

Tabelle 19: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisationsprodukte der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 .

Ansatz	PS %	PMMA %	BCP %
B 20/85/4.5	25.5	14.1	60.3
B 20/85/6	26.5	21.3	52.2
B 20/85/9	22.8	23.1	57.1
B 20/85/15	3.5	42.5	54.0
B 20/85/20	4.6	38.4	57.0
B 20/75/4.5	22.0	18.1	59.8
B 20/75/6	16.9	22.1	61.1
B 20/75/9	11.2	30.7	58.1
B 20/75/15	5.9	38.7	55.4
B 20/75/20	1.8	38.2	60.0
B 22/85/3	35.7	7.2	57.2
B 22/85/4.5	27.5	12.5	60.1
B 22/85/9	15.7	26.1	58.2
B 22/85/12	13.8	25.7	59.1
B 22/85/20	8.7	29.5	61.8
B 22/75/4.5	24.4	16.4	59.3
B 22/75/9	14.9	28.6	56.6

Die Ausbeute an Blockcopolymeren scheint demnach unabhängig von dem Initiatorgehalt des Präpolymeren zu sein. Dies läßt sich jedoch erklären, wenn man die Anteile der beiden Homopolymeren betrachtet. In dem Präpolymeren sollten pro Polystyrolmolekül im Durchschnitt noch ca. 3.5 (PS 20) bzw. 3 Azogruppen (PS 22) enthalten sein. Bei Zerfall dieser Azogruppen erhält man nach Anwachsen von Methylmethacrylat Blockcopolymeres und Homo-PMMA, falls nicht ein Initiatorbrückenmolekül startet. Bei Rekombination wird dagegen Polystyrol gebildet. Bei einer mehrfachen Initiierung des gleichen Polystyrolmoleküls entsteht

zusätzlich nur Homo-PMMA (siehe Teil 5). Das heißt, je mehr Azogruppen in einem Polystyrolmolekül enthalten sind, desto größer wird auch die Wahrscheinlichkeit sein, daß eine Polymerisation gestartet wird. Da dies jedoch auch an einem Initiatorbruchstück zwischen einem schon gebildeten PMMA- und Polystyrolblock sein kann, hat das nicht unbedingt eine Erhöhung der Blockcopolymerenausbeute zur Folge, sondern nur eine Abspaltung von Polymethylmethacrylat und Anwachsen einer neuen PMMA-Kette an das Polystyrolmolekül. Dadurch läßt sich der relativ hohe Anteil des homopolymeren PMMA bei den Copolymerisationen des Präpolymeren PS 20 erklären. Ebenso ist dadurch der etwas geringere Polystyrolanteil verständlich, da bei einer höheren Initiatorkonzentration auch die Wahrscheinlichkeit wächst, daß neben der Rekombination in einem Initiatorbruchstück auch eine Initiierung stattfindet. Dadurch erniedrigt sich dann der Homopolymerenanteil des Polystyrols.

Die Extraktionen der anderen Copolymerisate, die durch Lösungspolymerisation hergestellt wurden, zeigten die folgenden Ergebnisse (siehe Tab.20).

Tabelle 20: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 .

Ansatz	PS %	PMMA %	BCP %
B 26/75/3	32.3	13.2	54.5
B 26/75/9	8.4	40.4	51.1
B 26/75/15	6.4	50.4	43.2
B 24/75/3	35.4	12.9	51.7
B 24/75/6	18.4	20.2	61.4
B 24/75/12	7.7	34.9	57.4
B 24/75/15	3.1	32.4	64.5
B 25/75/3	43.3	8.9	47.8
B 25/75/6	29.2	21.2	49.6
B 25/75/12	11.4	29.4	59.2
B 25/75/15	4.9	45.4	49.9

In Abbildung 18 sind die Werte graphisch aufgetragen. Ganz deutlich ist diesmal eine unterschiedliche Ausbeute von Blockcopolymeren in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration im Präpolymeren festzustellen.

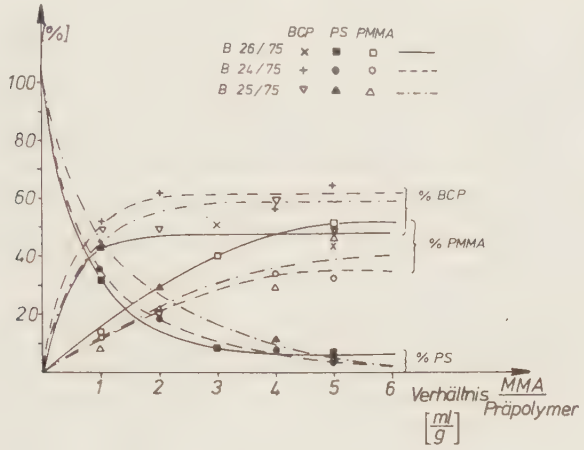


Abb.18: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

Bei den Ansätzen mit dem Präpolymeren PS 26 (40 %iger Initiatorzerfall) erhält man den geringsten Anteil an Blockcopolymeren und Polystyrol, aber den höchsten Anteil an Homopolymethylmethacrylat. Dies ist ebenso wie bei den Versuchen der Tabelle 19 damit zu erklären, daß hier die höhere Initiatorkonzentration lediglich dazu geführt hat, schon gebildete Blockcopolymere unter Bildung von Homo-PMMA zu spalten. Die eventuell darin enthaltenen Azogruppen treten dann in Konkurrenz mit denen im Polystyrol, wodurch sich das Verhältnis von BCP und Homopolymer noch erniedrigt. Das Präpolymere PS 24 (50 %iger Initiatorzerfall) liefert dagegen den höchsten Anteil an Blockcopolymeren und den niedrigsten an PMMA, während der Polystyrolanteil in der Mitte zwischen dem der Präpolymeren PS 26 und PS 25 liegt. Hier scheint die Zahl der Azogruppen und die Zahl der Blöcke pro Präpolymermolekül im Verhältnis zur Efficiency der Copolymerisationsreaktion am günstigsten zu sein.

Bei den 1-Blockpolymeren liegt die Zahl der initiierenden Azogruppen für PS 24 und PS 26 nur wenig auseinander und ebenso der prozentuale Anteil der 1-Blockpolymeren an den gesamten Polymermolekülen (siehe Tab.10), so daß von daher kein großer Unterschied in der Blockcopolymerenausbeute auftreten dürfte. Beim PS 25 liegt der Anteil an 1-Blockpolymeren im Vergleich zu PS 26 jedoch niedriger und ebenso die Zahl der darin initiierenden Azogruppen. Es sollte daher durch die 1-Blockpolymeren beim PS 26 mehr Blockcopolymeres gebildet werden. Dagegen ist die Zahl der initiierenden Azogruppen im PS 26 bei den Mehrblockpolymeren so hoch, daß häufiger Zweitinitiierungen durch dasselbe Initiatorbruchstück unter Bildung von Homo-PMMA stattfinden können als bei PS 24 und PS 25. Dadurch liegt der Homo-PMMA-Anteil bei der Initiierung durch Mehrblockpolymere beim PS 26 im Vergleich mit dem der PS 24 und PS 25 höher. Durch den größeren Anteil an Mehrblockpolymeren kann das PS 25 den geringeren Blockcopolymeranteil mit dem 1-Blockpolymer kompensieren und annähernd an die Werte des PS 24 herankommen. Die geringe Azogruppenkonzentration im PS 25 wird also durch die höhere Zahl an Mehrblockpolymeren in ihrem Einfluß auf die Blockcopolymerausbeute ziemlich ausgeglichen.

Der unterschiedliche Verlauf der Blockcopolymer- und PMMA-Kurven in Abhängigkeit vom MMA/Präpolymer-Verhältnis bei allen Lösungspolymerisationen läßt sich dadurch erklären, daß im Blockcopolymeren bei geringem Einbau von MMA bei niedriger MMA-Konzentration der Anteil an Polystyrol den prozentualen Anteil des Blockcopolymeren bestimmt. Die Ausbeute an Homo-PMMA wird dagegen im Vergleich natürlich niedriger sein als in den Fällen, wo infolge der hohen MMA-Konzentration der Anteil an PMMA im BCP höher ist und den überwiegenden Beitrag zur prozentualen Ausbeute liefert. Mit steigendem Einbau an PMMA im Blockcopolymeren erhöht sich der Anteil an Homo-Polymethylmethacrylat ebenfalls, vorausgesetzt, die Efficiency ändert sich nicht wesentlich. Die prozentualen Ausbeuten an BCP und PMMA sollten sich deshalb mit steigendem MMA/Präpolymer-Verhältnis immer mehr annähern, was tatsächlich auch beobachtet wird. Der prozentuale Anteil an Homo-Polymeren bzw. Polymethylmethacrylat im Blockcopolymeren zum insgesamt erhaltenen PMMA bleibt dagegen innerhalb einer gewissen Streuung konstant (siehe Abb.19 und 20).

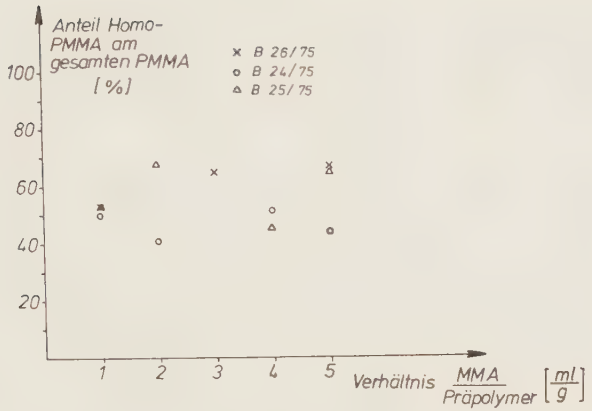


Abb. 19: Anteil des Homo-PMMA am gesamten PMMA in Abhängigkeit vom Verhältnis MMA/Präpolymer bei der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

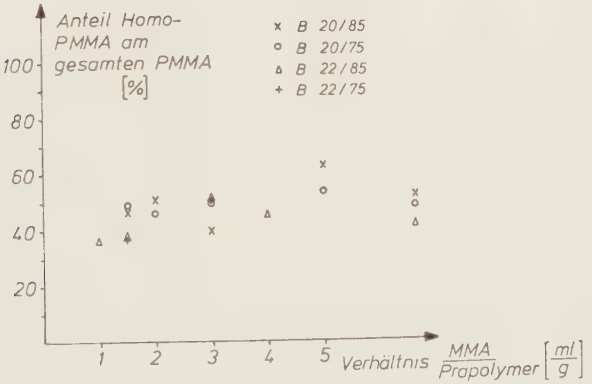


Abb. 20: Anteil des Homo-PMMA am gesamten PMMA in Abhängigkeit vom Verhältnis MMA/Präpolymer bei der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22.

Dies war auch zu erwarten, da sich mit steigender Monomerkonzentration nur die Blocklänge der gebildeten Polymermoleküle ändern sollte. Das würde sich aber nicht auf das Verhältnis der Mengen an Homopolymeren und PMMA im Blockcopolymeren auswirken, da dieser Effekt bei beiden auftritt.

Die prozentuale Abnahme des umgesetzten Polystyrols mit wachsendem MMA-Präpolymer-Verhältnis ist selbstverständlich durch die Zunahme der realen PMMA-Ausbeute zu erklären. Drückt man die Polystyrolanteile dagegen in Gramm aus, so ergibt sich ein sehr viel geringerer Abfall des Polystyrolanteils mit steigender MMA-Konzentration. Das bedeutet, daß die Efficiency der Präpolymeren mit wachsender Monomermenge leicht angestiegen sein muß. Dies ist auch verständlich, weil die Wahrscheinlichkeit eines Initiierungsschrittes sicherlich auch von der Menge der zur Verfügung stehenden Monomermoleküle abhängt.

Die Extraktionen der Fällungspolymerisate lieferten die folgenden Ergebnisse. Zuerst sind die Werte der Präpolymeren PS 20 und PS 22 aufgeführt (siehe Tab. 21).

Tabelle 21: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 .

Ansatz	PS %	PMMA %	BCP %
C 20/85/2	49.2	13.5	37.3
C 20/85/3	39.2	18.5	42.3
C 20/85/4.5	24.1	16.1	59.7
C 20/85/6	16.8	15.4	67.8
C 20/85/9	11.5	18.6	69.8
C 20/85/12	12.3	17.6	70.1
C 20/85/15	7.6	11.8	80.1
C 20/75/3	29.0	14.4	56.6
C 20/75/4.5	19.6	14.0	66.3
C 20/75/6	17.1	21.7	61.3
C 20/75/9	5.5	16.2	78.3
C 20/75/12	2.8	14.9	82.3
C 20/75/15	3.2	18.7	78.1
C 22/85/3	28.2	10.2	61.5
C 22/85/4.5	18.7	13.4	67.9
C 22/85/6	13.1	17.3	59.6
C 22/85/9	8.1	11.1	80.8
C 22/85/12	3.7	13.1	83.2
C 22/85/15	1.8	7.0	91.2
C 22/75/3	27.8	13.8	58.5
C 22/75/4.5	24.3	13.2	62.5
C 22/75/6	11.4	15.1	73.6
C 22/75/9	6.9	9.3	83.7
C 22/75/12	3.9	25.3	70.8
C 22/75/15	3.1	30.6	66.3

In den Abbildungen 21 und 22 sind die Ergebnisse graphisch aufgetragen.

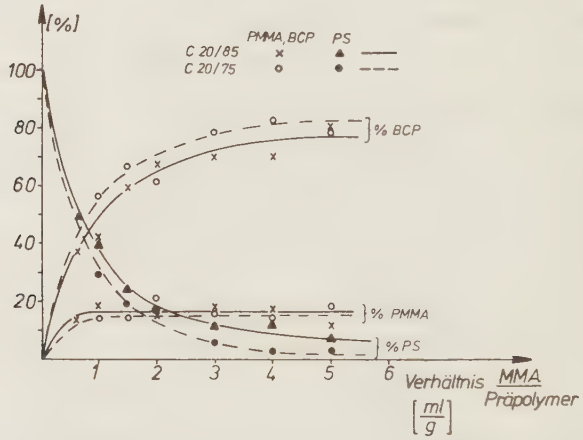


Abb. 21: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 20.

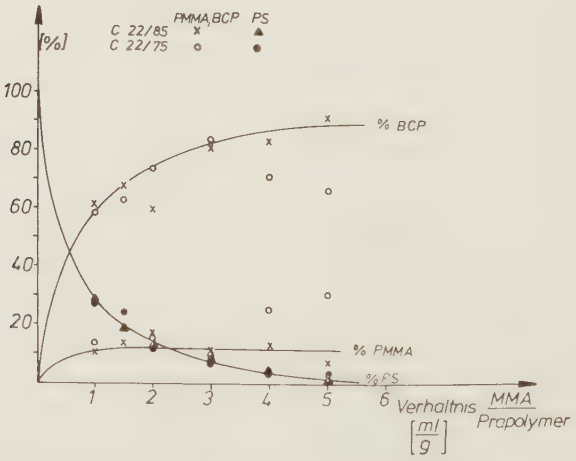


Abb. 22: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit dem Präpolymeren PS 22.

Es zeigt sich dabei ein deutlicher Unterschied zu den Extraktionen der Lösungsprodukte. Und zwar steigt hier der prozentuale Anteil der Blockcopolymeren mit dem MMA-Präpolymerverhältnis an, während er bei der Lösungspolymerisation einen konstanten Wert von ca. 60 % hatte. Außerdem werden hier Ausbeuten von über 80 % Blockcopolymerem erzielt. Dabei ergibt das Präpolymere mit der geringeren Initiatorkonzentration die höchsten Werte.
Vor der Diskussion der Ergebnisse sollen erst noch die Ergebnisse der anderen Copolymerisationen aufgeführt werden (siehe Tab. 22).

Tabelle 22: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisationsprodukte der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 .

Ansatz	PS %	PMMA %	BCP %
C 26/75/3	32.8	18.2	49.0
C 26/75/9	3.0	22.9	74.1
C 26/75/15	2.8	23.9	73.3
C 24/75/3	37.4	18.7	43.9
C 24/75/6	19.7	24.4	55.8
C 24/75/12	9.5	22.9	67.6
C 24/75/15	5.3	18.7	76.0
C 25/75/3	41.3	22.8	36.0
C 25/75/6	11.2	25.8	63.0
C 25/75/12	8.2	24.4	67.4
C 25/75/15	4.9	24.5	70.6

In Abbildung 23 sind die Werte graphisch aufgetragen.

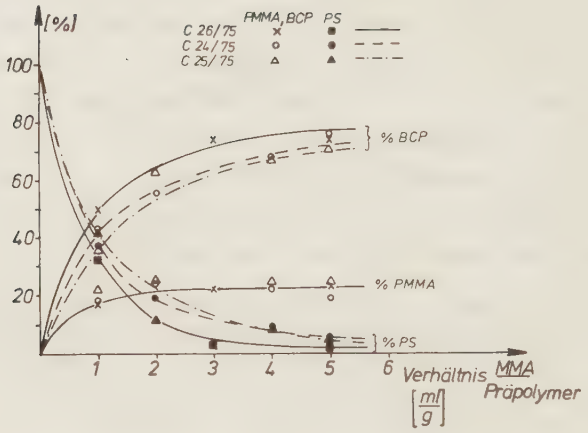


Abb.23: Prozentuale Zusammensetzung der Copolymerisate der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

Man erkennt, ebenfalls wie in den Ansätzen der anderen Präpolymeren, einen Anstieg der Blockcopolymerenausbeute mit steigender MMA-Konzentration, ein Absinken des Polystyrolanteils und einen konstanten Wert für die Homopolymethylmethacrylatkomponente.
Das besagt aber, daß das Verhältnis von PMMA im Blockcopolymeren zum Homo-PMMA mit steigendem MMA/Präpolymer-Verhältnis zunimmt (siehe Abb.24 und 25).

Man beobachtet z.B. bei den Ansätzen der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 eine Abnahme des Homopolymerenanteils an der Gesamtausbeute an PMMA von 45 % auf 25 % mit zunehmender Monomerkonzentration. Dies steht im Gegensatz zu den Befunden der Lösungspolymerisation, wo der Anteil an Homo-PMMA sich nicht mit der Monomerkonzentration änderte. Außerdem ist auffällig, daß dieses Verhältnis innerhalb der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 unabhängig vom Azogruppengehalt des Präpolymeren ist. Mit steigender Initiatorkonzentration wird nur mehr Präpolymeres in das Blockcopolymere eingebaut.

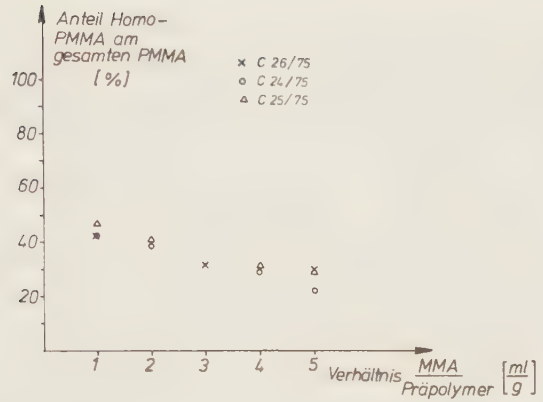


Abb. 24: Anteil des Homo-PMMA am gesamten PMMA in Abhängigkeit vom Verhältnis MMA/Präpolymer bei der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

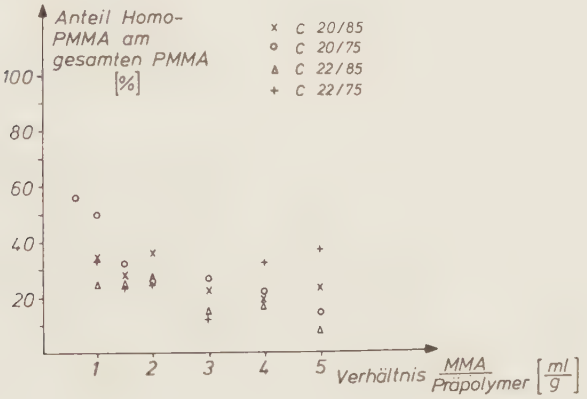


Abb. 25: Anteil des Homo-PMMA am gesamten PMMA in Abhängigkeit vom Verhältnis MMA/Präpolymer bei der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22.

Vergleicht man dagegen die Präpolymeren PS 20 und PS 22 in ihrer Wirkungsweise, so muß man feststellen, daß das PS 22 höhere Ausbeuten an Blockcopolymerem und das höchste Verhältnis von PMMA im BCP zu Homo-PMMA liefert (siehe Abb. 21,22 und 25).
Dieses Verhältnis von PMMA im BCP zum Homo-PMMA liegt beim PS 22 auch im Vergleich mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 am höchsten (siehe Abb. 24 und 25). Wäre dies allein darauf zurückzuführen, daß dort der Anteil an Mehr-Blockpolymeren besonders hoch ist, und dadurch öfter eine Initiierung durch Initiatorbrückenmoleküle zwischen den Blöcken stattfindet (ohne Bildung von Homo-PMMA), so sollte das bei dem Präpolymeren PS 25 genauso sein. Dort ist nämlich der Anteil von 1-Blockpolymeren zu Mehr-Blockpolymeren genauso groß. Innerhalb der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 scheint dieses Verhältnis jedoch keinen Einfluß auf das Ausmaß der Bildung von Homo-PMMA zu haben. Das läßt darauf schließen, daß das Verhältnis von Homo-PMMA zu PMMA im BCP noch durch die Struktur oder das Molekulargewicht des Präpolymeren bestimmt wird. Das Präpolymere mit dem höchsten Molekulargewicht, PS 22, lieferte nämlich den höchsten Anteil von PMMA im BCP, es folgte das PS 20 mit dem nächsthöheren Molekulargewicht und dann die Präpolymeren mit dem niedrigsten Molekulargewicht, PS 26, PS 24 und PS 25.

Der Anteil an Homo-PMMA liegt bei der Fällungspolymerisation niedriger als bei der Lösungspolymerisation. Dort betrug der Wert konstant ca. 50-60 %, während er hier immer unter 50 % lag und bei hoher MMA-Konzentration sogar bis auf 30 % abfiel. Dies läßt darauf schließen, daß bei der Fällungspolymerisation der Anteil an Zweitinitiierung im Vergleich zur Lösungspolymerisation sehr viel niedriger sein muß.
Warum der Anteil an Homo-PMMA jedoch nicht ca. 50 % beträgt, was bei Initiierung durch Initiatorendgruppen erwartet werden müßte, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist auffällig, daß dieser Anteil umso kleiner wird, je größer die gebildeten Partikel sind. Dies wird sowohl durch Erhöhung der Blocklänge der Polystyrolblöcke erreicht, als auch durch Erhöhung der Monomerkonzentration. Bei höherer Monomerkonzentration erhöht sich gleichzeitig die Löslichkeit des Polymeren im

Reaktionsmedium, da das Monomere ein Lösungsmittel für das Polymere ist. Daher werden am Anfang weniger Partikel gebildet, die dann natürlich größer werden und eine breitere Größenverteilung ergeben (42). So fanden Slavnitskaya et al. bei der MMA-Polymerisation in Cyclohexan bei 55°C je nach Monomerkonzentration unterschiedliche Partikelgrößen. Bei einer MMA-Konzentration von ca. 10 % wurden Teilchen mit 0.1 µm Durchmesser gebildet, bei 25-35 % dagegen welche mit 0.2-0.3 µm Durchmesser. Es ist demnach anzunehmen, daß die Partikelgröße einen Einfluß auf die Bildung von Homo-PMMA hat. Wie dieser Einfluß jedoch tatsächlich zustandekommt, kann zur Zeit nicht gesagt werden.

7. Charakterisierung der Copolymerisate

Nach der Trennung von Homopolymeren und Blockcopolymeren konnten die einzelnen Komponenten nun jede für sich untersucht werden. Dabei stand die Charakterisierung der Blockcopolymeren naturgemäß im Vordergrund.

7.1 Bestimmung der Zusammensetzung von Blockcopolymeren durch UV-Spektroskopie

Eine schnelle und einfache Methode zur Gehaltsbestimmung von Copolymeren ist die UV-Spektroskopie. Dazu wird der spezifische Extinktionskoeffizient ϵ für die beiden Komponenten mit den reinen Homopolymeren in einer Konzentrationsreihe bestimmt. Mißt man dann den spezifischen Extinktionskoeffizienten des Copolymeren, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$x_{PS} = \frac{\epsilon_{BCP} - \epsilon_{PMMA}}{\epsilon_{PS} - \epsilon_{PMMA}}$$

den Gewichtsanteil x_{PS} von Polystyrol im Copolymeren berechnen (43). Bei Überprüfung dieser Methode mit Testmischungen aus reinen Homopolymeren lag die Fehlergrenze bei $\pm$ 5 %. Für diese Bestimmung wurde das Absorptionsspektrum der Homopolymeren im Bereich von 300 bis 250 nm in Chloroform aufgenommen und die Extinktion bei 262 nm ausgewertet. Dort liegt eine sehr starke Bande des Polystyrols, während Polymethylmethacrylat dort nur sehr schwach adsorbiert. Für Polystyrol ergab sich ein Extinktionskoeffizient von $\epsilon_{PS} = 2.278\ cm^2/g$ und für Polymethylmethacrylat $\epsilon_{PS} = 0.007\ cm^2/g$. Die Werte von Dunn (43) lagen bei $2.22\ cm^2/g$ bzw. $0.01\ cm^2/g$, stimmen also gut damit überein.

Wie sich zeigte, war es nicht nötig, den spezifischen Extinktionskoeffizienten der Blockcopolymeren mit einer Konzentrationsreihe zu bestimmen. Es brauchte nur eine Messung gemacht zu werden. Von allen isolierten Blockcopolymeren wurde das PMMA/PS-Verhältnis ermittelt. Die Ergebnisse zeigt die Tabelle 23 .

Tabelle 23: PMMA/PS-Verhältnis der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 20 und PS 22 aus der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75 und 85°C durch UV-Spektroskopie.

Blockcopolym. aus Ansatz	spez. Extinktionskoeffizient ε $[\frac{cm^2}{g}]$	x_{PS}	Gewichtsverh. PMMA/PS im BCP	PMMA im BCP [%]
B 20/85/4.5	1.415	0.619	0.62	38.1
B 20/85/6	1.131	0.494	1.02	50.6
B 20/85/9	0.983	0.429	1.33	57.1
B 20/85/15	0.942	0.411	1.43	58.9
B 20/85/20	0.796	0.347	1.88	65.3
B 20/75/4.5	1.270	0.556	0.80	44.4
B 20/75/6	1.108	0.485	1.06	51.5
B 20/75/9	0.890	0.389	1.57	61.1
B 20/75/15	0.769	0.336	1.98	66.4
B 20/75/20	0.671	0.292	2.43	70.8
B 22/85/3	1.547	0.678	0.47	32.2
B 22/85/4.5	1.414	0.619	0.62	38.1
B 22/85/9	1.084	0.475	1.11	52.5
B 22/85/12	0.959	0.419	1.39	58.1
B 22/85/20	0.728	0.317	2.15	68.1
B 22/75/4.5	1.375	0.602	0.66	39.8
B 22/75/9	1.107	0.484	1.07	51.6

Die graphische Auftragung der Werte zeigt die Abbildung 26.

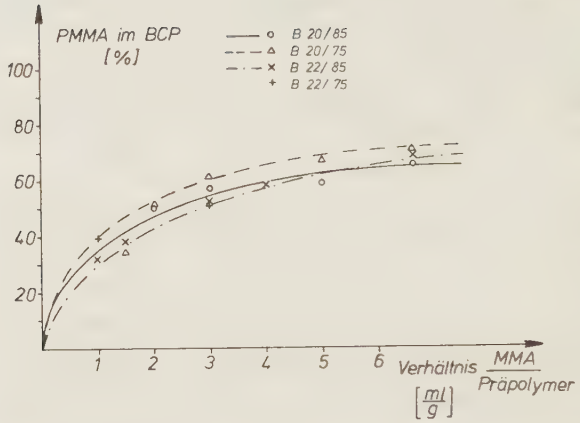


Abb.26: Prozentualer Anteil von PMMA im Blockcopolymeren bei der Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 .

Der Kurvenverlauf entspricht dem der Abbildungen 9 und 10 (Ausbeute an PMMA in Prozent). Dabei enthalten die Blockcopolymeren, die mit PS 20 bei 75°C synthetisiert wurden, den höchsten Anteil an PMMA. Das heißt, der Einbau an PMMA in das Blockcopolymere verläuft parallel zum Umsatz an PMMA, der bei 75°C ebenfalls höher lag als bei 85°C . Bei einem Vergleich der Blockcopolymeren, die mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 hergestellt wurden, liegt der PMMA-Anteil im Blockcopolymeren unabhängig vom Präpolymeren etwa gleich hoch. Das könnte daran liegen, daß die Blocklänge des PMMA-Blocks in den Ansätzen von PS 22 wegen der geringeren Initiatorkonzentration zwar höher ist als bei PS 20, aber der Polystyrolanteil sollte ebenfalls ein höheres Molekulargewicht haben, da durch den höheren Anteil an Mehr-Blockpolymeren im Präpolymeren eine größere Zahl von Molekülen ihre Polystyrolblocklänge durch Rekombination von Initiatorbruchstücken vergrößern kann.

Die Blockcopolymeren der Präpolymeren aus der Benzolpolymerisation wurden ebenfalls untersucht (Tab.24). Hier läßt die graphische Auftragung (Abb.27) erkennen, daß das Präpolymere mit der höchsten Initiatorkonzentration, PS 26, den größten

Anteil an PMMA einbaut. Der Unterschied zu den anderen Präpolymeren ist allerdings nicht sehr groß.

Tabelle 24: PMMA/PS-Verhältnis der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 aus der Lösungspolymerisation in Benzol bei 75°C durch UV-Spektroskopie.

Blockcopolym. aus Ansatz	spez. Extinktionskoeffizient ε $\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	x_{PS}	Gewichtsverh. PMMA/PS im BCP	PMMA im BCP [%]
B 26/75/3	1.169	0.512	0.95	48.8
B 26/75/9	0.818	0.357	1.80	64.3
B 26/75/15	0.600	0.261	2.83	73.9
B 24/75/3	1.300	0.569	0.76	43.1
B 24/75/6	0.951	0.416	1.40	58.4
B 24/75/12	0.745	0.369	1.71	63.1
B 24/75/15	0.687	0.300	2.33	70.0
B 25/75/3	1.239	0.543	0.84	45.7
B 25/75/6	1.084	0.474	1.11	52.6
B 25/75/12	0.803	0.351	1.85	64.9
B 25/75/15	0.743	0.324	2.09	67.6

Die Präpolymeren der Lösungspolymerisation besaßen vergleichbare Molekulargewichte und ihre Blocklänge war ebenfalls identisch. Es ist bei den Polystyrolen PS 24 und PS 25 jedoch eher möglich, daß durch Rekombination die Blocklänge des Polystyrolanteils verdoppelt wird, da bei ihnen der Mehr-Blockpolymerenanteil höher war als beim PS 26. Dadurch ließe sich der höhere Polystyrolanteil in den Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 24 und PS 25 erklären. Außerdem sollte bei den Ansätzen des Präpolymeren PS 26 eventuell auch mehr ABA-Blockcopolymeres entstehen allein durch die höhere Azogruppenkonzentration bedingt, als bei den anderen, so daß hier wiederum der PMMA-Anteil erhöht sein dürfte. Allerdings

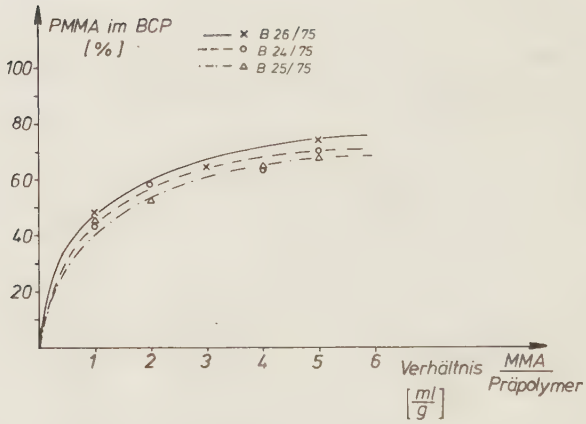


Abb.27: Prozentualer Anteil von PMMA im Blockcopolymeren bei der Lösungspolymerisation von MMA in Benzol bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

sollte die Blocklänge des PMMA-Blocks bei der Initiierung mit dem Präpolymeren mit höherer Azogruppenkonzentration etwas niedriger sein als bei den anderen. Da die Konzentrationsunterschiede bei den verschiedenen Präpolymeren jedoch nicht so groß waren, dürfte der Effekt nur wenig ausmachen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 20 und PS 22 mit der der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25, so zeigt sich, daß die Blockcopolymeren der Lösungspräpolymeren höhere PMMA-Anteile aufweisen. Das liegt daran, daß ihre Polystyrolblöcke kürzer sind als die der Fällungspräpolymeren. Daher sollte bei gleichem Umsatz an PMMA und bei gleicher Azogruppenkonzentration des Präpolymeren (z.B. bei PS 22 und PS 25) die Polymerisation zwar auch zu gleicher Blocklänge des PMMA-Blocks führen. Das Verhältnis der Blocklänge von Polystyrol- und PMMA-Anteil wird dann aber für die Präpolymeren mit unterschiedlichem Molekulargewicht auch verschieden sein.

Bei den Fällungspolymerisaten ergaben sich die folgenden Werte für die Zusammensetzung (Tab.25).

Tabelle 25: PMMA/PS-Verhältnis der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 20 und PS 22 aus der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75 und 85°C durch UV-Spektroskopie.

Blockcopolym. aus Ansatz	spez. Extinktionskoeffizient ε $[\frac{cm^2}{g}]$	x_{PS}	Gewichtsverh. PMMA/PS im BCP	PMMA im BCP [%]
C 20/85/2	1.369	0.599	0.67	40.1
C 20/85/3	1.015	0.440	1.27	56.0
C 20/85/4.5	0.798	0.348	1.86	65.0
C 20/85/6	0.624	0.271	2.69	72.9
C 20/85/9	0.610	0.265	2.77	73.5
C 20/85/12	0.522	0.226	3.42	77.4
C 20/85/15	0.508	0.221	3.52	77.9
C 20/75/3	1.162	0.509	0.97	49.1
C 20/75/4.5	0.802	0.350	1.86	65.0
C 20/75/6	0.731	0.318	2.15	68.2
C 20/75/9	0.579	0.252	2.97	74.8
C 20/75/12	0.510	0.221	3.50	77.8
C 20/75/15	0.474	0.205	3.88	79.5
C 22/85/3	1.054	0.461	1.17	53.9
C 22/85/4.5	0.891	0.389	1.57	61.1
C 22/85/6	0.782	0.341	1.93	65.9
C 22/85/9	0.573	0.249	3.02	75.1
C 22/85/12	0.493	0.214	3.67	78.6
C 22/85/15	0.554	0.241	3.15	75.9
C 22/75/3	1.086	0.475	1.11	52.5
C 22/75/4.5	0.864	0.377	1.65	62.3
C 22/75/6	0.757	0.330	2.03	67.0
C 22/75/9	0.613	0.267	2.74	73.3
C 22/75/12	0.594	0.258	2.87	74.2
C 22/75/15	0.499	0.217	3.60	78.3

Aus der graphischen Auftragung dieser Werte (Abb.28) ergibt sich, daß in der globalen Zusammensetzung der Blockcopolymeren unabhängig vom verwendeten Präpolymeren und der Temperatur kaum ein Unterschied besteht. Dies ist im Vergleich zur Lösungspolymerisation überraschend. Es läßt sich nur dadurch erklären, daß man annimmt, die höhere Blocklänge des PMMA-Blocks bei der Initiierung mit dem Präpolymeren PS 22 habe gerade die ebenfalls höhere Blocklänge des Polystyrolanteils kompensiert.

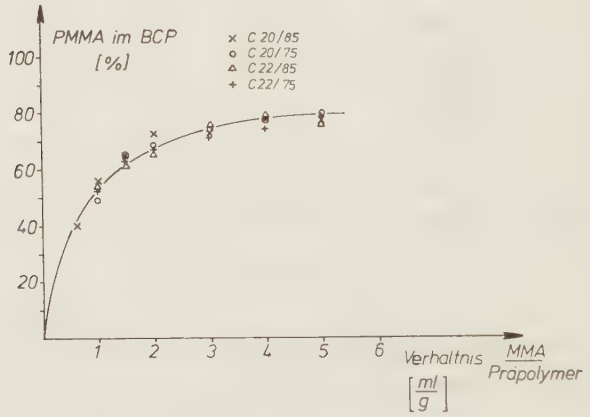


Abb.28: Prozentualer Anteil von PMMA im Blockcopolymeren bei der Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75 und 85°C mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 .

Zuletzt sind noch die Werte für die Zusammensetzung der Blockcopolymeren aus der Fällungspolymerisation der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 aufgelistet (Tab.26).

Die graphische Auftragung in Abbildung 29 läßt auch hier eine gute Übereinstimmung in der Zusammensetzung der Blockcopolymeren unabhängig vom Präpolymeren erkennen. Der Kurvenverlauf entspricht annähernd dem der Präpolymeren PS 20 und PS 22 (siehe Abb.28). Der Grund für dieses Verhalten ist noch nicht geklärt.

Tabelle 26: PMMA/PS-Verhältnis der Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 aus der Fällungspolymerisation in Cyclohexan bei 75°C durch UV-Spektroskopie.

Blockcopolym. aus Ansatz	spez. Extinktionskoeffizient ϵ $\left[\frac{cm^2}{g}\right]$	x_{PS}	Gewichtsverh. PMMA/PS im BCP	PMMA im BCP [%]
C 26/75/3	0.836	0.365	1.74	63.5
C 26/75/9	0.627	0.273	2.66	72.7
C 26/75/15	0.768	0.335	1.99	66.5
C 24/75/3	0.897	0.392	1.55	60.8
C 24/75/6	0.754	0.329	2.04	67.1
C 24/75/12	0.513	0.223	3.48	77.7
C 24/75/15	0.411	0.178	4.62	82.2
C 25/75/3	0.869	0.380	1.63	62.0
C 25/75/6	0.799	0.322	2.11	67.8
C 25/75/12	0.491	0.213	3.70	78.7
C 25/75/15	0.447	0.194	4.16	80.6

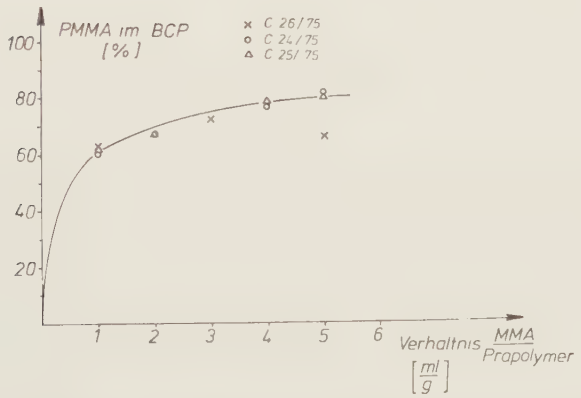


Abb. 29: Prozentualer Anteil von PMMA im Blockcopolymeren bei der Fällungspolymerisation von MMA in Cyclohexan bei 75°C mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Blockcopolymeren der Fällungspolymerisation höhere PMMA-Ausbeuten und einen höheren PMMA-Anteil im Blockcopolymeren besitzen. Vergleicht man z.B. die Werte der Benzolpräpolymeren bei den Lösungspolymerisaten und den Fällungspolymerisaten, so zeigt sich, daß der PMMA-Anteil im Blockcopolymeren bei den Fällungspolymerisaten immer um ca. 10 % höher lag als bei den Lösungspolymerisaten.

Aus dem Vergleich des Gewichtsverhältnisses von PMMA/PS im BCP zum eingesetzten MMA/Präpolymer-Verhältnis ersieht man, daß der Einbau von PMMA bei der Fällungspolymerisation fast vollständig erfolgt. Das heißt, daß bei einem Verhältnis von 2 auch das PMMA/PS-Verhältnis im Blockcopolymeren den Wert 2 hat. Zu höheren Werten des MMA/Präpolymer-Verhältnisses wird das PMMA/PS-Verhältnis allerdings allmählich etwas geringer.

Bei der Lösungspolymerisation findet man dagegen, daß das PMMA/PS-Verhältnis im Blockcopolymeren nur etwa die Hälfte des eingesetzten MMA/Präpolymer-Verhältnisses beträgt.

7.2 Gelchromatographie der Extraktionsfraktionen der Copolymerisate

Die Fraktionen der Extraktion der Copolymerisate wurden gelchromatographisch untersucht, um Aufschluß darüber zu erhalten, wie die Blocklängen der Blockcopolymeren aussehen. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Homopolymerfraktionen die gleiche Molekulargewichtsverteilung wie die Blöcke der Blockcopolymeren aufweisen sollten. Für die Polystyrolfraktionen wurde die Eichung der Gelchromatogramme mit reinen Polystyrolen mit bekannter, enger Molekulargewichtsverteilung durchgeführt. Für die PMMA-Fraktionen mußte die Eichgerade über die universelle Eichkurve nach Benoit (44) berechnet werden. Danach sollten verschiedene Polymere die gleichen Elutionsvolumina besitzen, wenn ihr effektives hydrodynamisches Volumen $V \sim [\eta] \bar{M}$ gleich ist. Damit kann man über die Gleichung $[\eta] = K \cdot M^a$ der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung eine Beziehung zwischen den Molekulargewichten der Eichproben und den zu messenden aufstellen.

$$K_I M_I^{a_I + 1} = K_{II} M_{II}^{a_{II} + 1} ,$$

da

$$[\eta]_I M_I = [\eta]_{II} M_{II}$$

sein muß. Dabei sind K_I, K_{II} und a_I, a_{II} die Mark-Houwink-Konstanten der viskosimetrischen Molekulargewichtsbestimmung der beiden Polymeren. Sie müssen für beide Polymere für das Lösungsmittel bekannt sein, in dem die Bestimmung ausgeführt wird. Für das hier verwendete Lösungsmittel THF fanden sich in der Literatur folgende Werte für 25°C (45,46):

PS: $K = 1.60 \cdot 10^{-4}$

$a = 0.706$

PMMA: $K = 1.04 \cdot 10^{-4}$

$a = 0.697$

Damit ergibt sich für die Molekulargewichte der Polymethylmethacrylate folgende Umrechnung aus den Werten der Polystyrol-Eichkurve:

$$\log M_{PMMA} = 0.1102 + 1.0053 \log M_{PS} .$$

Das heißt, daß bei gleichem Elutionsvolumen die Polymethylmethacrylate ein höheres Molekulargewicht als die Polystyrole besitzen.

Die Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymeren können dagegen nur qualitativ abgeschätzt werden, da für sie keine Konstanten bekannt sind und sie für jedes Blockcopolymere wegen ihrer unterschiedlichen Zusammensetzung neu bestimmt werden müßten.

Die Gelchromatogramme der Cyclohexanfraktionen der Extraktion wurden in DMF aufgenommen und zeigten folgendes Aussehen (Abb.30, 31):

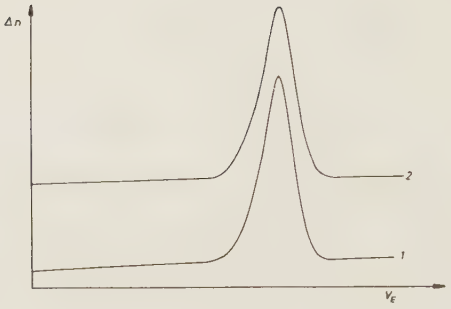


Abb.30: Gelchromatogramme der Cyclohexanfraktionen der Ansätze C 20/75/4.5 (1) und B 20/75/4.5 (2). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

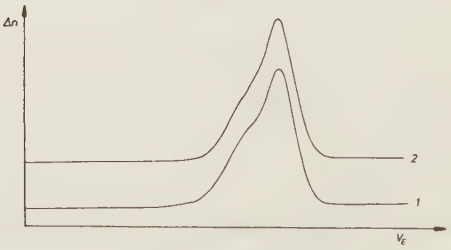


Abb.31: Gelchromatogramme der Cyclohexanfraktionen der Ansätze C 22/85/3 (1) und B 22/85/3 (2). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Die Fraktionen der Ansätze mit den Präpolymeren PS 20 und PS 22 zeigen sowohl bei der Lösungspolymerisation als auch bei der Fällungspolymerisation gleiche Molekulargewichtsverteilungen. Bei den Ansätzen des PS 20 entsprechen sie der des reduzierten Polystyrols PS 20 red. Bei den Ansätzen des PS 22 sieht man dagegen bei den Cyclohexanfraktionen im Vergleich mit PS 22 red (siehe Abb. 7b) zusätzlich eine Schulter bei höherem Molekulargewicht, die beim Fällungsprodukt etwas stärker ausgeprägt ist als beim Lösungspolymerisat. Das kann nur bedeuten,

daß im Verlauf der Reaktion durch Rekombination von Initiatorbruchstücken im PS 22 eine Verdoppelung der Blocklänge des Polystyrolanteils stattgefunden hat, und zwar in Cyclohexan etwas häufiger als in Benzol. Da im PS 20 der Anteil an Mehr-Blockpolymeren nicht so hoch war wie im PS 22 (siehe Tab. 10), ist der Anteil, der überhaupt zu einer Verdoppelung der Blocklänge führen konnte, dort nicht so groß, so daß er bei der Molekulargewichtsverteilung nicht ins Gewicht fällt.

Bei den Ansätzen des Präpolymeren PS 26 entsprechen die Molekulargewichtsverteilungen der Cyclohexanfraktionen der des reduzierten Präpolymeren. Bei den Ansätzen von PS 24 sind die Molekulargewichtsverteilungen der Fraktionen der Lösungs- und Fällungspolymerisation zwar gleich, haben aber einen etwas größeren hochmolekularen Anteil als das reduzierte Präpolymere (Abb.32).

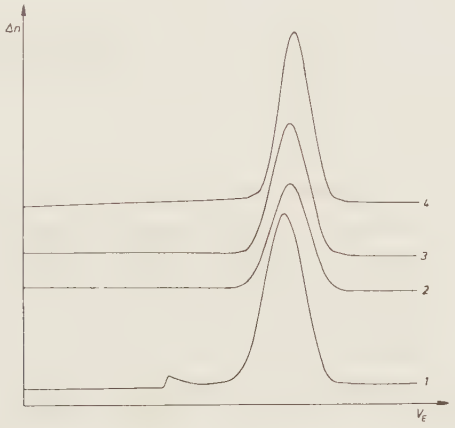


Abb.32: Gelchromatogramme der Cyclohexanfraktionen der Ansätze C 24/75/3 (2) und B 24/75/3 (3) im Vergleich mit dem Ausgangspräpolymeren PS 24 I (1) und dem reduzierten Präpolymeren PS 24 I red (4). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Dies läßt ebenfalls auf einen gewissen Teil an Rekombination im Präpolymeren schließen. Bei den Ansätzen des Präpolymeren PS 25 entspricht das Chromatogramm der Polystyrolfraktion bei der Fällungspolymerisation dem des Ausgangs-

polymeren, aber ohne den Anteil im Ausschlußmolekulargewicht, während die Fraktion der Lösungspolymerisation ein geringeres Molekulargewicht besitzt. Es ist jedoch ebenfalls noch höher als das des reduzierten Präpolymeren PS 25 red (Abb.33).

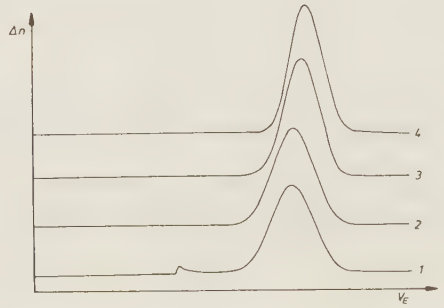


Abb.33: Gelchromatogramme der Cyclohexanfraktion der Ansätze C 25/75/3 (2) und B 25/75/3 (3) im Vergleich mit dem Ausgangspräpolymeren PS 25 I (1) und dem reduzierten Präpolymeren PS 25 I red (4). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß in Cyclohexan mehr Rekombination von Initiatorbruchstücken stattfindet als in Benzol. Dies sollte auch bei den anderen Präpolymeren der Fall sein. Hier konnte es aber nicht nachgewiesen werden, da der Anteil an Mehr-Blockpolymeren im Präpolymeren zu gering war, um diesen Effekt durch Verdoppelung der Blocklänge im Endprodukt deutlich werden zu lassen.

Eine Veränderung der Molekulargewichtsverteilung der Polystyrolfraktionen, abhängig vom MMA/Präpolymer-Verhältnis, konnte nicht festgestellt werden.

Es kann davon ausgegangen werden, daß in den Blockcopolymeren der Präpolymeren PS 20 und PS 26 überwiegend das Polystyrol als ein Block vorliegt, entsprechend dem reduzierten Präpolymeren. Bei den anderen Präpolymeren ergeben sich zusätzlich noch Blockcopolymere, deren Polystyrolblock die doppelte Länge des entsprechenden reduzierten Präpolymeren aufweist.

Die Molekulargewichtsverteilungen der Acetonitrilfraktionen, d.h. der Homo-Polymethylmethacrylate, zeigen die Abbildungen 34 und 35 .

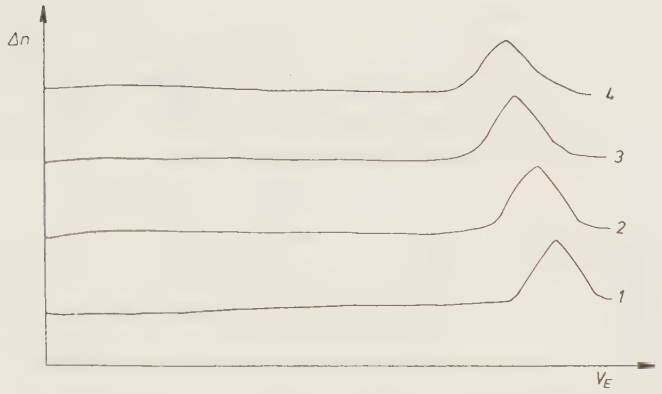


Abb.34: Gelchromatogramme der Acetonitrilfraktionen der Ansätze B24/75/3 (1), B 24/75/6 (2), B 24/75/12 (3) und B 24/75/15 (4).
Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung: 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

Abb.35: Gelchromatogramme der Acetonitrilfraktionen der Ansätze C 24/75/3 (1), C 24/75/6 (2), C 24/75/12 (2) und C 24/75/15 (4).
Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung: 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

Sowohl bei der Lösungspolymerisation als auch bei der Fällungspolymerisation verschiebt sich das Maximum des Peaks mit steigendem MMA/Präpolymer-Verhältnis zu höherem Molekulargewicht (Tab.27).

Tabelle 27: Molekulargewichte der Homo-Polymethylmethacrylatfraktionen.

Ansatz	M (Peakmaximum)	PMMA im gesamten BCP g
B 24/75/3	14100	0.52
B 24/75/6	28100	1.76
B 24/75/12	46700	3.11
B 24/75/15	67200	4.38
C 24/75/3	114000	1.32
C 24/75/6	177000	3.10
C 24/75/12	322000	7.64
C 24/75/15	208000	10.27

Der Wert für den Ansatz C 24/75/15 fällt aus der Reihe heraus. Dies trifft bei den anderen Konzentrationsreihen jedoch nicht zu, so daß es hier als Ausnahme betrachtet werden muß. Die Zunahme des Molekulargewichts erfolgt linear (Abb. 36), d.h. die Umsatzsteigerung bei Erhöhung der MMA-Konzentration ist überwiegend auf eine Verlängerung der Polymerketten zurückzuführen.
Auch wenn man die gefundenen Molekulargewichte mit den Mengen PMMA vergleicht, die im Blockcopolymeren des gleichen Ansatzes gefunden wurden, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit (siehe Abb.37). Dies läßt den Schluß zu, daß das Molekulargewicht des Homo-PMMA und der PMMA-Blöcke im Blockcopolymeren gleich sind.

Deutlich ist beim Vergleich der Lösungs- und Fällungspolymerisate auch das sehr viel höhere Molekulargewicht der Fällungspolymerisate zu erkennen. Dies war nach dem Mechanismus der Fällungspolymerisation auch zu erwarten.

Die einzelnen Werte der Polymethylmethacrylatfraktionen werden nicht aufgelistet, da ein quantitativer Vergleich mit den Blockcopolymeren nicht möglich ist. Allgemein läßt sich feststellen, daß der Initiatoranteil der verschiedenen Präpolymeren bei der Lösungspolymerisation einen sehr viel geringeren Einfluß auf das Molekulargewicht hatte als bei der Fällungspolymerisation. So waren z.B. die Moleku-

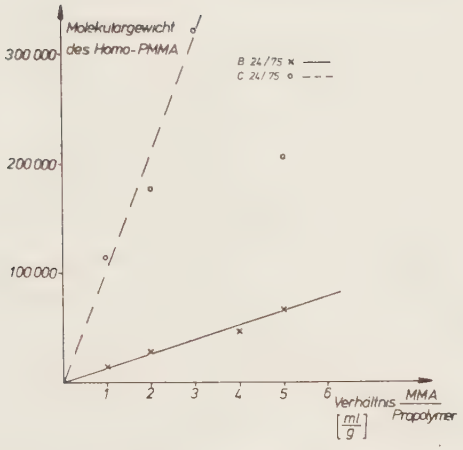


Abb.36: Molekulargewicht des Homo-PMMA in Abhängigkeit vom eingesetzten Verhältnis MMA/Präpolymer.

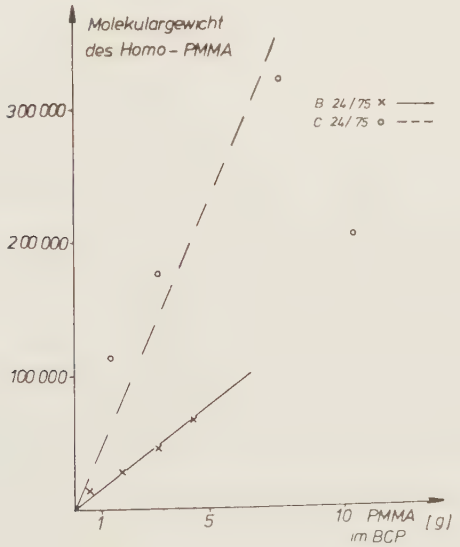


Abb.37: Molekulargewicht des Homo-PMMA in Abhängigkeit vom eingebauten PMMA im Blockcopolymeren.

largewichtsverteilungen der Homo-Polymethylmethacrylate der Lösungspolymerisate fast identisch, wenn man die Ansätze der Präpolymeren PS 20 und PS 22 betrachtet. Das Molekulargewicht reichte hier von ca. 56000 (MMA/Präpolymer-Verhältnis 1.5) bis 154800 (MMA/Präpolymer-Verhältnis 6.7). Dabei wurde jeweils der Wert des Peakmaximums genommen, der ungefähr M_w entspricht. Die Molekulargewichte der Homo-Polymethylmethacrylate, die durch Lösungspolymerisation mit den Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 erhalten wurden, zeigten ebenfalls gleiches Aussehen, so daß man davon ausgehen kann, daß die Unterschiede in der Initiatorkonzentration zu gering waren, um einen deutlichen Effekt auf die Molekulargewichte der Lösungspolymerisate zu haben (Abb.38).

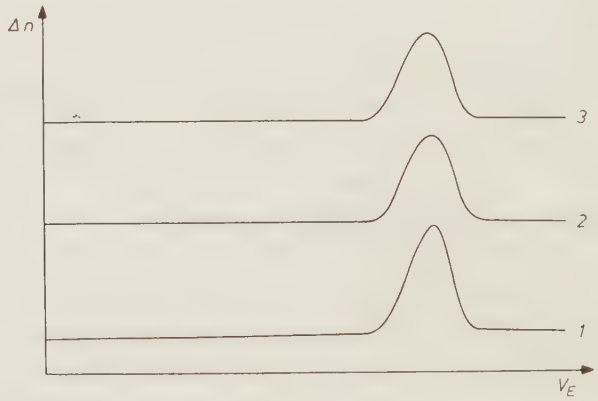


Abb.38: Gelchromatogramme der Acetonitrilfraktionen der Ansätze B 26/75/3 (1), B 24/75/3 (2) und B 25/75/3 (3). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Bei den Fällungspolymerisaten zeigte sich dagegen, daß die Präpolymeren mit einer höheren Initiatorkonzentration, z.B. PS 26 gegenüber PS 24 und PS 25. Homo-Polymethylmethacrylate mit geringerem Molekulargewicht ergaben (Abb.39).

Abb.39: Gelchromatogramme der Acetonitrilfraktionen der Ansätze C 26/75/3 (1), C 24/75/3 (2) und C 25/75/3 (3). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million in DMF .

Bei den Ansätzen der PS 20 und PS 22 war der Unterschied jedoch weniger ausgeprägt. Das Molekulargewicht des Peakmaximums lag zwischen 100000 (MMA/ Präpolymer-Verhältnis 0.67) und 600000 (MMA/Präpolymer-Verhältnis 5).

Über die Molekulargewichtsverteilungen der Blockcopolymeren können, wie schon gesagt, nur qualitative Aussagen gemacht werden.
Auch hier nimmt das Molekulargewicht der Produkte mit steigender MMA-Konzentration zu (Abb.40, 41), sowohl bei den Lösungspolymerisaten als auch bei den Fällungspolymerisaten. Ebenso wie bei den Homo-PMMA-Fraktionen haben die Blockcopolymeren aus der Lösungspolymerisation hier eine etwas engere Verteilung und ein niedrigeres Molekulargewicht. Bei den Fällungspolymerisaten ist bei hoher MMA-Konzentration kein Peakmaximum mehr zu erkennen und der größte Teil erscheint beim Ausschlußmolekulargewicht. Ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den beiden Polymerisationsarten zeigt sich, wenn man die Chromatogramme vergleicht, die gleichzeitig mit Refraktometer und UV-Meter aufgenommen wurden. Bei den Lösungspolymerisaten zeigt sich vollständige Übereinstimmung zwischen beiden Detektorsignalen. Bei den Fällungspolymerisaten dagegen ist dies nur bei dem Ansatz mit der geringsten MMA-Konzentration (C 24/75/3) der Fall. Bei höheren Konzentrationen wächst dagegen im UV-Meter der niedrig-

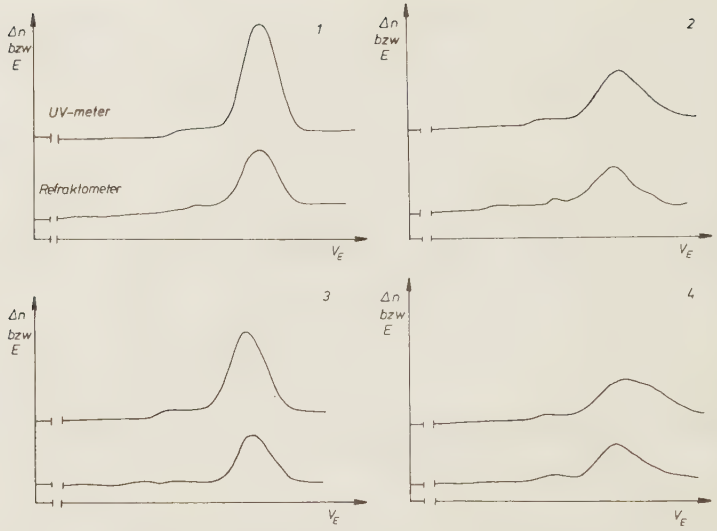


Abb.40: Gelchromatogramme der Blockcopolymeren der Ansätze B 24/75/3 (1), B 24/75/6 (2), B 24/75/12 (3) und B 24/75/15 (4). Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung: 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

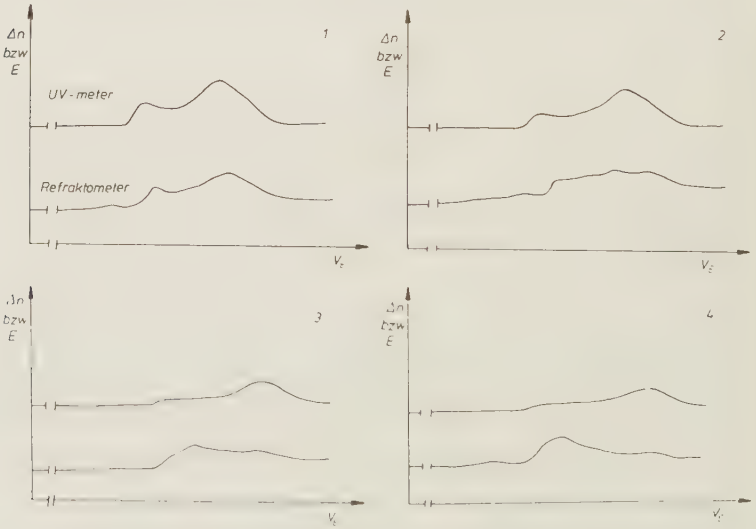


Abb.41: Gelchromatogramme der Blockcopolymeren der Ansätze C 24/75/3 (1), C 24/75/6 (2), C 24/75/12 (3) und C 24/75/15 (4). Auftrennung an Styragel in THF (Typenbezeichnung: 10^3, 10^4, 10^5, 10^6).

molekulare Teil im Vergleich zum höhermolekularen Anteil ständig an, während im Refraktometer der höhermolekulare Teil immer stärker zunimmt. Da das UV-Meter nur Polystyrol anzeigt, das Refraktometer jedoch Polystyrol und PMMA, bedeutet das, daß bei der Fällungspolymerisation Blockcopolymere mit sehr unterschiedlichen Polystyrol/PMMA-Verhältnissen gebildet werden. Der niedrigmolekulare Anteil enthält im Vergleich mit dem höhermolekularen sehr viel mehr Polystyrol. Bei den Lösungsprodukten ist das Verhältnis von Polystyrol zu PMMA jedoch über den ganzen Molekulargewichtsbereich gleich. Dies läßt darauf schliessen, daß bei der Fällungspolymerisation die Reaktion in zwei verschiedenen Phasen vonstatten geht. In der einen Phase, wenn der PMMA-Block noch sehr kurz und das Blockcopolymere noch in Lösung ist, wird die Abbruchreaktion noch normal verlaufen und Polymeres mit verhältnismäßig niedrigem Molekulargewicht, bzw. PMMA-Anteil, gebildet. Bei der geringen MMA-Konzentration des Ansatzes C 24/75/3 wird diese Phase wahrscheinlich überwiegen, da hier überhaupt keine langen Blöcke gebildet werden können. Bei den anderen Ansätzen wächst der PMMA-Block immer weiter, solange bis das Blockcopolymere unlöslich wird und ausfällt. In dieser zweiten Phase werden dann auf Grund des Trommsdorff-Effektes Polymere mit sehr viel höherem Molekulargewicht entstehen. Bei ihnen ist dann natürlich auch der PMMA-Gehalt sehr viel größer.

Die Fällungsprodukte sind daher sehr viel heterogener in ihrer Zusammensetzung als die in Lösung hergestellten Blockcopolymeren. Die Gehaltsbestimmung durch UV-Spektroskopie gibt bei Ihnen daher nur einen gemittelten Wert über die beiden verschiedenen Anteile an. Bei den Lösungspolymerisaten kann davon ausgegangen werden, daß die Blockcopolymermoleküle die gleiche Zusammensetzung haben. Bei ihnen sollte es möglich sein, etwas über die Blockzahl und -länge der einzelnen Produkte auszusagen, wenn man die Molekulargewichte der Fraktionen der Homopolymeren und die des Blockcopolymeren vergleicht. Die Blockcopolymeren der Lösungspolymerisation der Präpolymeren PS 26, PS 24 und PS 25 haben fast identische Molekulargewichtsverteilungen (Abb.42).

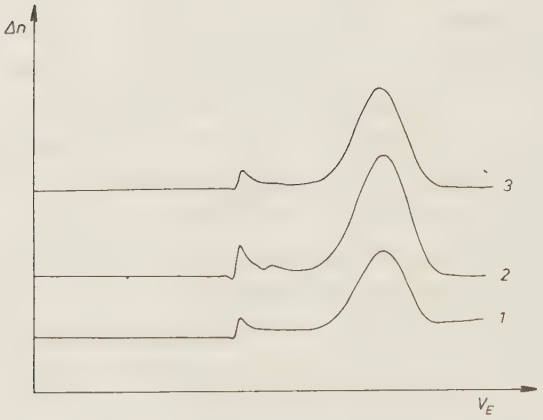


Abb.42: Gelchromatogramme der Blockcopolymeren aus Ansatz B 26/75/3 (1), B 24/75/3 (2) und B 25/75/3 (3). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million.

Dies trifft auch auf die Blockcopolymeren mit höherem PMMA-Anteil zu. Die Werte liegen bei ca. 55000, 70000, 90000, 100000 und 130000 nach der PS-Eichkurve (MMA/Präpolymer-Verhältnis 1,2,3,4,5). Dies war auch zu erwarten, da

1. die Präpolymeren fast gleiche Ausgangsmolekulargewichte besaßen und
2. die Polymethylmethacrylatfraktionen ebenfalls sehr ähnlich waren.

Die Präpolymeren PS 20 und PS 22 ergeben dagegen schon auf Grund ihres unterschiedlichen Ausgangsmolekulargewichts unterschiedliche Blockcopolymeren.
Aus dem Vergleich der aus den Gelchromatogrammen ermittelten Molekulargewichte sollte man Aufschlüsse über die Blockzahl der Copolymerisate erhalten können. Dafür sind die Werte einiger Ansätze beispielhaft aufgelistet (Tab.28).

Tabelle 28: Molekulargewichte der Extraktionsfraktionen einiger Lösungspolymerisate.

Ansatz	PS		PMMA		BCP M*)	PMMA im BCP nach UV-Messung [%]
	M_n	M_w	M_n	M_w		
B 20/75/9	32300	46700	68100	97900	138400	61.1
B 22/75/9	34100	59100	72000	100900	155100	51.6
B 26/75/3	20700	24700	14900	20800	46800	48.8
B 24/75/3	21700	28300	11700	15700	46800	43.1
B 25/75/3	21100	27800	15100	19400	50900	45.7

*) geschätzt

Dabei sind die Werte für die PS- und PMMA-Fraktionen aus den Gelchromatogrammen berechnet worden (PS: Merckogel OR 1 Million, PMMA: Styragel, Typenbezeichnung 10^3, 10^4, 10^5, 10^6). Der Wert für das Molekulargewicht des Blockcopolymeren gibt das Molekulargewicht im Peakmaximum an. Dabei wurde die PS-Eichkurve zugrundegelegt. Das bedeutet, daß der Wert wahrscheinlich geringer als der tatsächliche ist..

Betrachtet man die Molekulargewichte der Homopolymeren im Hinblick darauf, daß sie die Blocklängen des Blockcopolymeren angeben sollen, so stellt man fest, daß bei Annahme eines AB-Blockcopolymeren der prozentuale Anteil des PMMA im Blockcopolymeren, wie er durch UV-Spektroskopie bestimmt wurde, angenähert erreicht wird. Die Werte lauten hier 67.7 %, 63.1 %, 45.7 %, 35.7 % und 41.1 % . Eine stärkere Abweichung von den durch UV-Spektroskopie bestimmten Werten zeigt sich nur bei den Ansätzen B 22/75/9 und B 24/75/3 . Hier wäre auch zu erwarten gewesen, daß ein höherer Anteil AAB-Blockcopolymeren entsteht. Die Summe der Gewichtsmittel des Molekulargewichts von PS und PMMA ergibt ebenfalls annähernd den Wert des Blockcopolymerenmolekulargewichtes; dieser Wert sollte aber wegen der PS-Eichung zu niedrig sein. Da die Werte jedoch nur aus dem Peakmaximum abgeschätzt wurden, ist die Übereinstimmung zufriedenstellend. Man kann aus den gelchromatographisch ermittelten Daten schließen, daß

die Copolymerisate überwiegend aus AB-Blockcopolymeren bestehen, eine genauere Aussage über die Blockverteilung läßt sich jedoch nicht machen.

Bei den Fällungspolymerisaten geben die Gelchromatogramme ebenfalls keinen Aufschluß über die Blockzahl der einzelnen Komponenten.

1. Ist die Heterogenität der Produkte so groß, daß eine sinnvolle Molekulargewichtsbestimmung aus dem Chromatogramm nicht möglich war, und
2. liegen die Molekulargewichte so hoch, daß das Ausschlußmolekulargewicht der Säule erreicht wurde. Ein Vergleich war z.B. nur bei den Blockcopolymeren mit dem niedrigsten PMMA-Gehalt möglich (Abb.43).

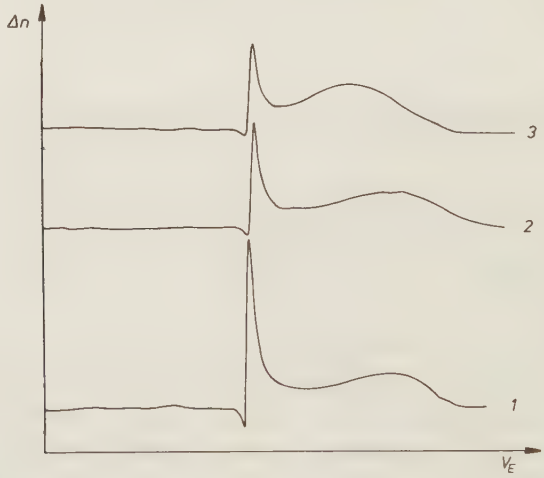


Abb.43: Gelchromatogramme der Blockcopolymeren aus Ansatz C 26/75/3 (1), C 24/75/3 (2) und C 25/75/3 (3). Auftrennung an Merckogel OR 1 Million.

Dabei zeigte das Blockcopolymere von PS 24 das niedrigste Molekulargewicht, es folgten diejenigen von PS 26 und PS 25 . Ebenso zeigten beim Vergleich der Ansätze von PS 20 und PS 22 die Blockcopolymeren von PS 22 die höheren Molekulargewichte. Dies dürfte aber hauptsächlich auf den Molekulargewichtsunterschied der Präpolymeren selbst zurückzuführen sein, da die PMMA-Fraktionen ähnliche Molekular-

gewichte besaßen.

Auch hier sollen exemplarisch die Molekulargewichte einiger Ansätze aufgelistet werden (Tab.29).

Tabelle 29: Molekulargewichte der Extraktionsfraktionen einiger Fällungspolymerisate.

Ansatz	PS		PMMA		BCP	PMMA im BCP
	M_n	M_w	M_n	M_w	M	[%]
C 20/85/4.5	32300	46700	151300	212200	206400	65.0
C 26/75/3	20700	24700	65500	149500	49500	63.5
C 24/75/3	21900	29100	65900	139900	41700	60.8
C 25/75/3	27900	40500	85800	162200	110100	62.0

Die Molekulargewichtsmittelwerte wurden wie die in Tabelle 28 aus den Chromatogrammen ermittelt. Die Werte der Blockcopolymeren sind hier deshalb ebenfalls zu niedrig.

Schon bei Überprüfung der Zahlenwerte von PMMA- und BCP-Molekulargewicht, wird deutlich, daß die PMMA-Fraktion nicht dem Block entspricht, der im Blockcopolymeren vorliegt. Dies fällt vor allem bei den Ansätzen C 26/75/3 und C 24/75/3 auf, wo die PMMA-Fraktion ein deutlich höheres Molekulargewicht als das Blockcopolymere besitzt. Es ist daher unmöglich, über die Molekulargewichte der Homopolymer-Fraktionen etwas über die Zusammensetzung der Blockcopolymeren zu erfahren. Daß die PMMA-Fraktionen so viel höhere Molekulargewichte besitzen als die Blockcopolymeren, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Homo-PMMA-Moleküle früher aus der Lösung ausfallen und bei ihnen der Trommsdorff-Effekt auch früher einsetzt. Daß eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Molekulargewicht der PMMA-Fraktion und dem Gehalt an PMMA im Blockcopolymeren besteht (siehe Abb.37), ist deshalb kein Beweis, daß das Homo-PMMA auch dem PMMA-Block im Blockcopolymeren entspricht.

Es ist nicht möglich, über den prozentualen Gehalt an PMMA im Blockcopolymeren die Blockzahl festzustellen, da die Fällungspolymerisate aus sehr unterschiedlich zusammengesetzten Molekülen bestehen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Lösungspolymerisation Blockcopolymere mit einer sehr viel homogeneren Zusammensetzung ergibt. Außerdem erhält man dabei sehr viel engere Molekulargewichtsverteilungen und niedrigere Molekulargewichte. Die Präpolymeren mit der niedrigsten Initiatorkonzentration lieferten die Blockcopolymeren mit den höchsten Molekulargewichten. Jedoch ist dieser Effekt bei der Lösungspolymerisation nicht so stark ausgeprägt wie bei der Fällungspolymerisation. Die Temperatur hatte dagegen bei den Ansätzen der Präpolymeren PS 20 und PS 22 keinen eindeutigen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung. Bei manchen Blockcopolymeren zeigte sich eine Erhöhung des Molekulargewichts bei Steigerung der Temperatur von 75 auf 85°C, bei anderen wiederum eine Erniedrigung.

Eine bessere Möglichkeit zur Bestimmung der Blocklängen wäre noch die Verseifung der Estergruppen in den Initiatorbruchstücken zwischen den einzelnen Polymerblöcken gewesen. Dabei muß jedoch berücksichtigt werden, daß im PMMA die gleiche Gruppierung in der Seitenkette vorliegt. Es muß deshalb eine selektive Spaltungsmethode gefunden werden.

7.3 Elektronenmikroskopie der Blockcopolymeren

Um nachzuweisen, daß es sich bei den durch Extraktion erhaltenen Produkten tatsächlich um Blockcopolymere handelt, wurden sie mit dem Elektronenmikroskop untersucht. Blockcopolymere bilden mikroheterogene Strukturen, bei der je nach Komponentenverhältnis die eine Phase als Matrix für die andere dient. Es treten Entmischungen auf, bei denen die entmischten Bereiche ca. 15-40 nm (47) groß sind. Dabei wurden z.B. bei Styrol/Isopren-Blockcopolymeren (48) Strukturen gefunden, bei denen das Polystyrol als Kugeln in der Isoprenmatrix dispergiert war und umgekehrt. Bei einem Verhältnis der Komponenten von 1:1 dagegen ergaben

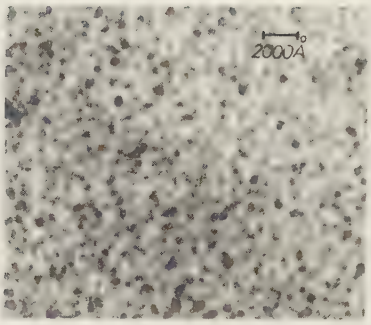
sich lamellare Strukturen, bei denen die beiden Phasen immer parallel zueinander angeordnet waren. Bei Polymergemischen werden solche regelmäßigen Mikrostrukturen dagegen nicht gefunden.
Das Prinzip des Transmissionselektronenmikroskops besteht darin, daß ein Elektronenstrahl, der durch das Objekt gelangt, eine elektronenoptische Abbildung erzeugt, ähnlich dem Lichtmikroskop. In der Bildebene wird eine Intensitätsverteilung abgebildet, die einer Elektronendichteverteilung zuzuordnen ist.
Bei den Blockcopolymeren sollten die Polystyrolanteile heller abgebildet werden als die Polymethylmethacrylatphase.

Zur Herstellung eines dünnen Polymerfilms wurden 0.5 %ige Chloroform-Lösungen auf Objektträger getropft und das Lösungsmittel verdunsten lassen. Der Film wurde auf dem Objektträger in ca. 3x3 mm große Stücke geschnitten und durch Eintauchen in Wasser von ihm gelöst. Ein solches Quadrat wurde auf ein Kupfernetz aufgebracht und im Elektronenmikroskop untersucht. *)
Es zeigte sich, daß diese Methode keine scharf voneinander abgegrenzten Strukturen ergab, so daß versucht wurde, die Probe vor der Messung zu tempern. Dies geschah 2 Tage lang bei einer Temperatur von 120°C, d.h. oberhalb der Glastemperatur von Polystyrol (T_G = 100°C) und PMMA (T_G = 105°C). Danach ließ sich jedoch die Folie nicht mehr vom Objektträger ablösen, so daß eine Untersuchung unmöglich wurde.

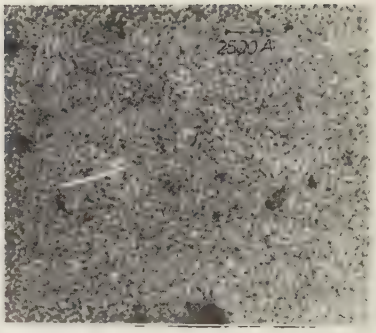
Als brauchbar erwies sich schließlich folgende Methode: Eine 0.2 %ige Lösung des Blockcopolymeren wurde auf Glyzerin getropft und bei 120°C 2 Tage getempert. Danach wurde der Film in Wasser überführt, um das Glyzerin zu entfernen, zerschnitten, und konnte dann normal untersucht werden.
Es wurden Aufnahmen von Blockcopolymeren mit verschiedenen Polystyrol/PMMA-Verhältnissen gemacht, von Ansatz B 20/85/4.5 (37.8 % PMMA), B 20/85/6 (50.5 % PMMA), C 20/85/4.5 (65.0 % PMMA) und C 20/85/9 (73.5 % PMMA). Dabei ergaben sich abhängig vom Verhältnis der beiden Komponenten zueinander unterschiedliche Strukturen (Abb.44).

---

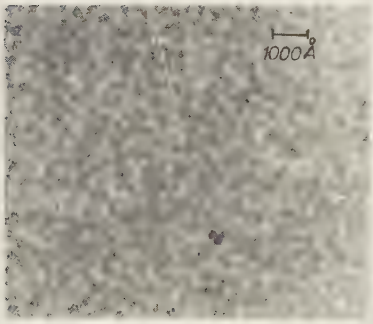
*) Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys. A. Ziegeldorf gemacht.



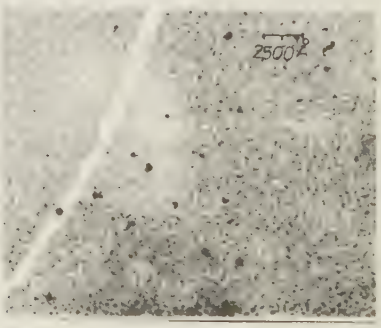
(a)



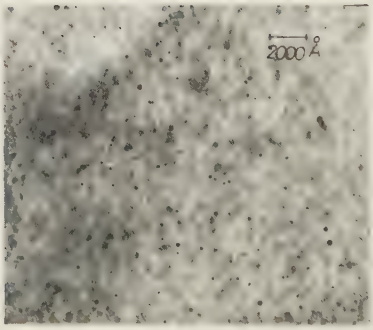
(b)



(c)



(d)



(e)

Abb.44: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Blockcopolymeren von Ansatz B 20/85/4.5 (a), B 20/85/6 (b,c) C 20/85/4.5 (d) und C 20/85/9 (e).

Bei den Blockcopolymeren, in denen eine Komponente überwiegt (Abb.44 a,d,e), erhält man Mikrostrukturen, in denen die Polymethylmethacrylatmoleküle in eine Polystyrolmatrix eingebettet sind. Dies ist sowohl bei einem überwiegenden Anteil an Polystyrol als auch von PMMA der Fall, obwohl man erwartet hätte, daß bei überwiegendem PMMA-Anteil eine PMMA-Matrix gebildet worden wäre. Dafür kann zur Zeit keine Erklärung gegeben werden. Eventuell liegt es daran, daß die beiden Polymeren eine unterschiedliche Löslichkeit in Chloroform haben. Das am wenigsten lösliche Polymere wird beim Verdunsten des Lösungsmittels dann zuerst ausfallen und diskrete Strukturen bilden, während das andere hinterher nur noch eine Matrix darum herum bilden kann.

Blockcopolymere mit gleichem Anteil der beiden Komponenten (Abb.44 b,c) zeigen lamellare Strukturen. Die Polymeraggregate sind parallel zueinander angeordnet, so daß sich "Zebra-Strukturen" ergeben. Diese Struktur ist typisch für Blockcopolymere mit einem Komponentenverhältnis von 1 : 1 . Die Dicke einer Lamelle beträgt etwa 400-700 Å . Die PMMA-Kugeln in den anderen Bildern haben eine unterschiedliche Größenverteilung. Dabei zeigt das Blockcopolymere mit dem geringsten PMMA-Anteil (Abb.44 a) den größten Durchmesser (400-700 Å). Das Blockcopolymere C 20/85/4.5 besitzt dagegen eine Verteilung von 350-450 Å, während das Blockcopolymere C 20/85/9 Kugeln mit einem Durchmesser von ca. 300-520 Å aufweist. Die extrahierten Produkte haben eindeutig eine mikroheterogene Struktur, so daß davon ausgegangen werden kann, daß es sich tatsächlich um Blockcopolymere handelt. Die Größenverteilung der Aggregate kommt wahrscheinlich auf Grund der breiten Molekulargewichtsverteilung der Polymermoleküle zustande.

8. Darstellung von Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und anderen Monomeren

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Blockcopolymerenbildung mit Methylmethacrylat erfolgreich gewesen war, wurde versucht, diese Polymerisationsmethode auch auf andere Monomere zu übertragen. Dabei sollten die Eigenschaften der neuen Blöcke sich stärker von denen des Präpolymeren Polystyrol unterscheiden als die des Polymethylmethacrylats. Das heißt, es wurden Polymere verwendet, die eine sehr viel niedrigere Glastemperatur als Polystyrol aufwiesen, nämlich Polyvinylacetat und Polyäthylacrylat (Polystyrol: T_G = 373 K, Polyvinylacetat: T_G= 301 K, Polyäthylacrylat: T_G= 249 K). Dadurch konnte erwartet werden, daß die Blockcopolymeren nicht mehr so spröde sein würden wie das reine Polystyrol.

8.1 Blockcopolymere aus Polystyrol und Polyvinylacetat

Als Präpolymeres wurde ein Polystyrol verwendet, welches analog zu den Fällungspolymerisaten PS 20 I und PS 20 II hergestellt worden war. Dieses PS 20 III war bis zu 30 %igem Initiatorzerfall polymerisiert. Es besaß demnach ein Molekulargewicht von ca. M_n = 47000 .

Analog zu den Methylmethacrylat-Polymerisationen wurden auch hier eine Lösungspolymerisation in Benzol und eine Fällungspolymerisation in Cyclohexan durchgeführt. Jedoch mußte hier bei einer niedrigeren Temperatur gearbeitet werden (70°C), da das Monomere schon bei 72.7°C siedet. Dadurch erhöhte sich die Polymerisationszeit auf 41 h 20 min (8 $t_{1/2}$). Außerdem wurde eine ziemlich hohe Monomerkonzentration verwendet, nämlich 20 ml Vinylacetat auf 100 ml Lösungsmittel. Die Ansätze sind in Tabelle 30 aufgeführt.

Die Produkte wurden nach der Polymerisation in Methanol ausgefällt. Dabei sollte das Polyvinylacetat in Lösung bleiben, weil es in Methanol löslich ist. Tatsächlich erhielt man bei dem Fällungspolymerisat einen Rückstand von 10.0 g nach Eindampfen der Methanollösung, der als reines Polyvinylacetat identifiziert wurde.

Tabelle 30: Polymerisation von Vinylacetat in Benzol und Cyclohexan bei 70°C mit dem Präpolymeren PS 20 III (Polymerisationszeit: 41 h 20 min, Lösungsmittelmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Vinylacetat [ml]	[mMol]	Ausbeute *)
B 20/70/20 V	20	216.9	12.84 g = 52.7 %
C 20/70/20 V	20	216.9	14.72 g = 62,7 %

*) Prozentangabe bezogen auf Vinylacetat

Das Lösungspolymerisat ergab dagegen in Methanol eine milchige trübe Lösung, aus der kein Niederschlag ausfiel, so daß sie auf ein Volumen von 100 ml eingedampft und in Petroläther gegossen wurde. Dabei fällt das Homo-Polyvinylacetat mit aus. Der Niederschlag bildete nach dem Absaugen und Trocknen eine zähe aber feste, fast durchsichtige Masse. Der Niederschlag des Fällungspolymerisats aus Methanol dagegen war ziemlich pulverig und opak.

Die Extraktionen der Reaktionsprodukte wurden wieder mit Cyclohexan und Acetonitril durchgeführt. Dabei konnte bei dem Produkt der Lösungspolymerisation davon ausgegangen werden, daß praktisch alles Homo-Polyvinylacetat im Copolymerisat enthalten war, während beim Produkt der Fällungspolymerisation fast alles Polyvinylacetat schon durch das Ausfällen in Methanol abgetrennt worden war.

Die Zusammensetzung der Copolymerisate zeigt Tabelle 31.

Tabelle 31: Zusammensetzung der Fällungs- bzw. Lösungspolymerisate aus Cyclohexan bzw. Benzol.

Ansatz	PS [%]	PVac [%]	BCP [%]
B 20/70/20 V	7.7	39.2	53.2
C 20/70/20 V	12.6	75.4	12.6

Bei diesen Ansätzen fällt auf, daß der Anteil an Blockcopolymerem bei der Fällungspolymerisation nur sehr gering ist (12.6 % gegenüber 53.2 %), obwohl die Gesamtausbeute an Polyvinylacetat einen höheren Wert hat als bei der Lösungspolymerisation. Der Anteil an Homo-Polyvinylacetat ist dagegen sehr viel höher (75.4 % gegenüber 39.2 %), während der Polystyrolanteil ungefähr gleich ausfällt.
Das Blockcopolymere müßte nach den Ergebnissen der Tabellen 30 und 31 dann einen PVac-Anteil von 70.3 % im Lösungspolymerisat und 33.9 % im Fällungspolymerisat haben.

8.2 Blockcopolymere aus Polystyrol und Polyäthylacrylat

Die Ansätze mit Äthylacrylat wurden entsprechend denen mit Vinylacetat durchgeführt. Beide Reaktionslösungen ergaben jedoch nach dem Eintropfen in Methanol keinen filtrierbaren Niederschlag, so daß das gesamte Polymerisat durch Eingießen in Petroläther ausgefällt wurde. Die Ansätze zeigt Tabelle 32 .

Tabelle 32: Polymerisation von Äthylacrylat in Benzol und Cyclohexan bei 70°C mit dem Präpolymeren PS 20 III (Polymerisationszeit: 41 h 20 min, Lösungsmittelmenge: 100 ml, Präpolymermenge: 3 g).

Ansatz	Äthylacrylat [ml]	[mMol]	Ausbeute *)
B 20/70/20 EA	20	0.184	18.46 g = 83.8 %
C 20/70/20 EA	20	0.184	16.21 g = 71.6 %

*) Prozentangabe bezogen auf Äthylacrylat

Überraschenderweise zeigt sich hier bei der Lösungspolymerisation eine größere Ausbeute als bei der Fällungspolymerisation. Außerdem liegt sie wesentlich über der Ausbeute, die mit Vinylacetat erreicht wurde.

Weitere Untersuchungen der Copolymerisate wurden nicht durchgeführt.

9. Experimenteller Teil

9.1 Reinigung der verwendeten Reagenzien

a) AIBN

Das AIBN wurde aus Methanol umkristallisiert und über P_2O_5 getrocknet.

b) Diäthylenglykol

Diäthylenglykol wurde durch Vakuumdestillation gereinigt und zusammen mit Benzol über Molekularsieb 4 Å getrocknet.

c) Styrol

Das Styrol wurde zuerst mit 10 %iger NaOH ausgeschüttelt, mit $CaCl_2$ getrocknet und unter Stickstoff im Vakuum destilliert.

d) Methylmethacrylat

Das Methylmethacrylat wurde mit 5 %iger NaOH geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und ebenfalls im Vakuum unter Stickstoffatmosphäre destilliert.

e) Vinylacetat

Das Vinylacetat wurde bei Normaldruck unter Stickstoff destilliert (Siedepunkt: 72.7 °C).

f) Äthylacrylat

Äthylacrylat wurde durch Waschen mit einer Lösung aus 5 % NaOH und 20 % NaCl gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und so eingesetzt.

g) Benzol

Das für die Lösungspolymerisation der Präpolymeren und der Copolymerisate verwendete Benzol wurde über P_2O_5 getrocknet und anschliessend unter Stickstoff destilliert.

h) Methanol

Methanol für die Fällungspolymerisation der Präpolymeren wurde mit Mg-Spänen unter Rückfluß gekocht und anschließend in Stickstoffatmosphäre destilliert.

i) Cyclohexan

Cyclohexan als Lösungsmittel für die Fällungspolymerisation der Copolymerisate wurde durch Destillation unter Stickstoff gereinigt.

9.2 Darstellung des polymeren Azoinitiators

Die Synthese des polymeren Azoinitiators wurde in einem 1 l-Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Ein- und Auslaß für HCl-Gas durchgeführt. Das Gas wurde beim Durchleiten durch konz. Schwefelsäure getrocknet. Zur Kontrolle des Gasstromes war im Anschluß an die Apparatur ein Blasenzähler mit Silikonöl geschaltet.

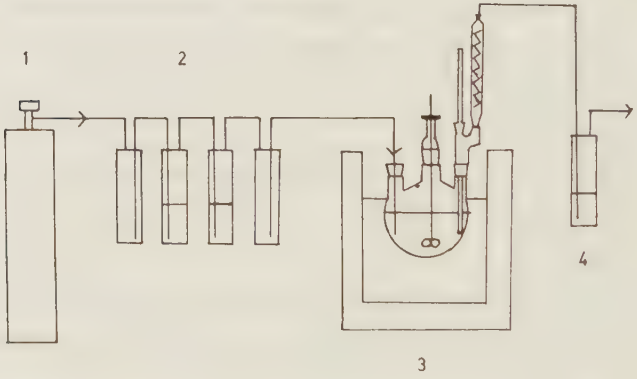


Abb.45: Skizze der Apparatur zur Darstellung des polymeren Azoinitiators.

1: HCl-Bombe
2: Waschflaschenkombination mit konz. Schwefelsäure
3: Kryostat mit Methanol als Kühlflüssigkeit
4: Reaktionsgefäß
5: Blasenzähler

Zur Darstellung des polymeren Azoinitiators wird 0.55 Mol AIBN zusammen mit 50 ml Benzol zu einer Mischung aus 0.55 Mol Diäthylenglykol und 605 ml Benzol gegeben und solange gerührt, bis die Hauptmenge gelöst ist. Dann wird langsam HCl-Gas durch die Mischung geleitet. Sobald eine Sättigung an HCl-Gas erreicht ist, kann auf $0^{\circ}C$ abgekühlt werden. Andernfalls friert das Benzol beim Abkühlen aus der Mischung aus. Es wird noch ca. 20 h unter Gaseinleitung gerührt. Dabei scheidet sich das Iminoesterhydrochlorid des Kondensationsproduktes als zähe Masse aus der Benzolphase ab. Das Benzol wird abgegossen und das Hydrochlorid zusammen mit 100 ml Chloroform in 600 ml Eiswasser eingerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige Phase noch dreimal mit 80 ml Chloroform extrahiert und die organischen Extrakte gesammelt. Sie werden dreimal mit jeweils 100 ml gesättigter NaCl-Lösung, gesättigter $NaHCO_3$-Lösung und wieder gesättigter NaCl-Lösung entsäuert und gewaschen. Dann werden sie über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur entfernt. Es entsteht ein zähes, transparentes gelbes Öl. Die Ausbeute betrug 85.2 g, das entspricht 53.4 % d.Th.

9.3 Darstellung der azogruppenhaltigen Polystyrole

Die Synthese der Präpolymeren wurde in Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Einleitungshahn für Stickstoff durchgeführt. Den Abschluß bildete ein Blasenzähler, der mit Silikonöl gefüllt war. Zum Aufheizen diente ein Triäthylenglykolbad. Vor der Polymerisation wurde die Apparatur dreimal bis zum Wasserstrahlvakuum evakuiert und mit Stickstoff gefüllt. Die verwendeten Reagenzien wurden im Stickstoffgegenstrom zugegeben. Nach der Reaktion wurde das Produkt in Benzol gelöst (Fällungspolymerisation) oder gleich in Methanol ausgefällt (Lösungspolymerisation). Die Präpolymeren wurden anschließend bei Zimmertemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet und im Kühlschrank aufbewahrt. Die einzelnen Ansätze zeigen die Tabellen 2 und 3 .

9.4 Darstellung der Blockcopolymeren aus azogruppenhaltigem Polystyrol und Methylmethacrylat, Vinylacetat und Äthylacrylat

Die Polymerisationen wurden ebenfalls in Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Ein- und Auslaß für Stickstoff durchgeführt. Die Apparatur wurde vor der Reaktion dreimal bis zum Wasserstrahlvakuum evakuiert und mit Stickstoff gespült. Als Heizquelle diente ein Triäthylenglykolbad. Die Präpolymeren wurden ca. 1/2 h mit dem jeweiligen Lösungsmittel gerührt, dann wurde das MMA zugegeben und die Lösung auf Reaktionstemperatur aufgeheizt.
Nach Ende der Reaktion wurde das Produkt in Methanol ausgefällt. Bei der Fällungspolymerisation mußte die Mischung vorher noch mit je 100 ml Benzol gemischt werden, um eine gute Fällung zu erreichen. Die Produkte wurden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Die Ansätze zeigen die Tabellen 12 bis 14, 16 bis 18 sowie 30 und 32.

9.5 Reduktion der Azogruppen im Polystyrol mit Dibah

Das Lösungsmittel Toluol wurde über $CaCl_2$ vorgetrocknet, dann über Na destilliert, um möglichst alle Wasserspuren zu entfernen. Ausgeführt wurde die Reaktion in einem Stickstoffkolben mit aufgesetztem Rückflußkühler, der über einen Blasenzähler abgeschlossen war. Es wurde in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Ca. 3 g Polystyrol wurden etwa 1/2 h lang mit 50 ml Toluol gelöst und dann das in Toluol gelöste Dibah mit einer Spritze zugegeben. Danach wurde über Nacht bei Zimmertemperatur gerührt und am nächsten Tag zum Rückfluß erhitzt. Nach 24 h wurde die Lösung abgekühlt, mit einer Methanol/Wasser-Mischung versetzt und das ausfallende Aluminiumhydroxid abfiltriert. Das Filtrat wurde in Methanol eingerührt und das ausgefallene Produkt abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.
Zur Berechnung der Dibah-Menge muß davon ausgegangen werden, daß pro Mol Initiator 9 Mol Dibah benötigt werden. Es wurde immer im geringen Überschuß eingesetzt.

9.6 Molekulargewichtsbestimmungen

a) Viskosimetrie

Für die viskosimetrischen Messungen wurde ein automatisches Viskosimeter verwendet (Ubbelohde-Viskosimeter der Fa. Schott, Hofheim, AVS/G Grundgerät). Als Lösungsmittel diente destilliertes Benzol. Die Meßtemperatur betrug 25°C . Es wurden je 4 Konzentrationen zwischen 40 und 120 mg/20 ml gemessen.

b) Osmometrie

Die Molekulargewichtsbestimmung des Initiators wurde in einem Knauer-Dampfdruck-Osmometer bei 45°C in Benzol durchgeführt. Es wurde ebenfalls eine Konzentrationsreihe mit 4 Werten durchgeführt.

c) Gelchromatographie

Die Proben wurden auf gekrümmten Teflonsäulen von 10 m Länge und 2 mm Durchmesser untersucht. Als Analysator diente ein Waters-Differentialrefraktometer R 401 . Die Füllung der Säule bestand aus Merckogel OR 6000 (für den Initiator) und Merckogel OR 1 Million (für das Präpolymere, die Copolymerisate und Homopolymerisate). Als Lösungsmittel wurde Dimethylformamid verwendet. Für die Messungen wurden ca. 0.5 g des Produkts in 5 ml DMF gelöst und ca. 1 ml davon in die Probenschleife gegeben.

Für manche Produkte wurden auch noch zusätzliche Gelchromatogramme mit Styragelsäulen (Typenbezeichnung 10^3, 10^4, 10^5, 10^6) der Fa. Waters aufgenommen. Als Detektor dienten hier wieder ein Refraktometer R 401 und ein Waters-UV-Meter 440, welches mit der Wellenlänge 254 nm betrieben wurde. Das Lösungsmittel war THF, das sorgfältig über KOH und anschließend über Ketyllösung destilliert worden war. Die Konzentration der Probelösungen betrug ca. 0.1 % . Es wurden je 100 µl davon eingespritzt.

9.7 Dünnschichtchromatographie

Für alle Versuche wurden die Lösungsmittel destilliert. Stammlösungen waren 0.4 %ige Lösungen der Polymeren in Butanon. Davon wurden je 5 µl als Startflecke auf die Platten aufgetragen. Die Entwicklung erfolgte in normalen Chromatographiekammern, die mit ca. 80 ml Fließmittel gefüllt waren. Für die Gradientenchromatographie wurde ein Wittscher Topf als Entwicklungskammer verwendet, durch dessen Deckelöffnung das Lösungsmittel zugetropft werden konnte.
Die verwendeten Kieselgelplatten (Fa. Merck) wurden vor der Chromatographie ca. 1 h bei 110°C im Trockenschrank aktiviert.

9.8 Säulenchromatographie

Für die Säulenchromatographie wurde eine 1 m lange Stahlsäule mit 1.2 cm Durchmesser verwendet, die mit Merckogel SI 500 gefüllt war. Als Detektor diente ein Knauer-Dualdetektor (Refraktometer und UV-Meter).
Die Probelösungen hatten eine Konzentration von 10 % . Aufgegeben wurde in eine Probenschleife mit einem Volumen von 0.376 ml .
Die Adsorptionschromatographie mit den anderen Silicagelen (Lichrosorb SI 60, Lichrospher SI 4000, Perisorb A, Perisorb RP 18) wurden mit 25 cm langen Knauer-Stahlsäulen von 4 mm Durchmesser durchgeführt. Sie wurden mit einem Waters-Chromatograph mit einer Hochdruckchromatographiepumpe und Refraktometer R 401 und UV-Meter 440 (λ = 254 nm) betrieben. Dazu wurden 1 %ige Probelösungen verwendet, von denen je 50 µl eingespritzt wurden.

9.9 Extraktionen

Zum Aufziehen auf die Glaskugeln wurde eine Lösung von 1 g Copolymerisat in 25 ml Chloroform hergestellt und in einen zylindrischen Teflon-Flanschkolben gefügt. Dazu wurden 30 g Glaskugeln gegeben und die Mischung am Rotationsverdampfer eingedampft. Der Rest des Lösungsmittels wurde dann in einem Exsikkator an der

Ölpumpe entfernt. Die Kugeln wurden aus dem Kolben herausgekratzt und in einer Soxhlethülse in einem gekühlten Soxhlet extrahiert. Dabei wurde solange extrahiert, bis mit frischem Lösungsmittel kein Polymeres mehr herausgelöst wurde.
Die einzelnen Fraktionen wurden eingedampft, in wenig Benzol aufgenommen und gefriergetrocknet, so daß eine exakte Ausbeutebestimmung möglich war.

9.10 UV-Spektroskopie

Die UV-Messungen wurden in Chloroform durchgeführt, das frisch destilliert worden war. Die Einwaage an Polymerem betrug je nach Zusammensetzung 7-14 mg/ 20 ml. Es wurde in Quarzküvetten von 1 cm Dicke gemessen. Das Gerät war ein Spektralphotometer DMR 21 der Fa. Zeiss.

9.11 IR-Spektroskopie

Das IR-Spektrum des Initiators wurde mit Hilfe eines Perkin-Elmer 457 Infrarot-Spektrophotometers aufgenommen. Dazu wurde ein Tropfen des Initiators zwischen zwei NaCl-Platten gepreßt.

9.12 Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit einem Hitachi-Elektronenmikroskop HU-12 aufgenommen. Die Präparation wurde bereits beschrieben (siehe Abschn. 7.3).

10. Zusammenfassung

Durch säurekatalysierte Polyreaktionen von Diäthylenglykol und AIBN wurde ein polymerer Azoinitiator hergestellt. Er enthielt im Mittel etwa 5 Azogruppen pro Polymermolekül. Mit diesem Initiator wurde Styrol radikalisch durch Fällungspolymerisation in Methanol und durch Lösungspolymerisation in Benzol polymerisiert. Die Reaktionszeiten wurden dabei so gewählt, daß Präpolymere entstanden, die bis zu 20 %igem, 30 %igem, 40 %igem, 50 %igem und 70 %igem Initiatorzerfall reagiert hatten. Bei der Fällungspolymerisation entstanden Polystyrole mit sehr viel höherem Molekulargewicht und einer sehr viel breiteren Molekulargewichtsverteilung. Je nach Ausmaß des Initiatorzerfalls bestanden die Präpolymeren aus unterschiedlichen Anteilen von 1-Block- und Multi-Blockpolymeren.

Diese Präpolymeren wurden zur Polymerisation von MMA in Lösungspolymerisation in Benzol und Fällungspolymerisation in Cyclohexan eingesetzt. Dabei wurde bis zu vollständigem Initiatorzerfall polymerisiert. Bei der Fällungspolymerisation erfolgte ein fast vollständiger Umsatz des Monomeren unabhängig vom Initiatorgehalt des Präpolymeren. Bei der Lösungspolymerisation wurden abhängig von der Initiatorkonzentration des Präpolymeren zwischen 48 und 65 % des MMA umgesetzt.

Die Abtrennung der Homopolymeren vom Blockcopolymeren erfolgte durch selektive Extraktion, mit Cyclohexan für das Polystyrol, Acetonitril für das PMMA und Chloroform für das Blockcopolymere. Die Lösungspolymerisate wiesen dabei einen sehr viel höheren Anteil an Homo-PMMA auf (ca. 50 bis 65 % des gesamtem PMMA unabhängig von der Monomerkonzentration). Die Fällungspolymerisate enthielten dagegen mit steigender Monomerkonzentration sehr viel weniger Homo-PMMA (50 bis 25 % des gesamten PMMA). Der Blockcopolymeranteil am Copolymerisat lag bei den Lösungspolymerisaten konstant bei ca. 60 %, während er bei den Fällungspolymerisaten von 50 bis 90 % des gesamten Polymeren reichte.

Die Zusammensetzung der gereinigten Blockcopolymeren wurde durch UV-Spektroskopie bestimmt. Danach reichte der PMMA-Anteil im Blockcopolymeren bei den Lösungspolymerisaten von 40 bis 70 % und bei den Fällungspolymerisaten von 40 bis 80 % . Bei den Lösungspolymerisaten ist dieser Wert repräsentativ für den

gesamten Molekulargewichtsbereich; bei den Fällungspolymerisaten gibt er nur einen gemittelten Wert über einen polystyrolreichen und -armen Anteil an Blockcopolymeren an. Die Zusammensetzung der Blockcopolymeren der Fällungspolymerisation ist unabhängig vom eingesetzten Präpolymeren und wird nur von der MMA-Konzentration beeinflußt. Bei den Lösungspolymerisaten ergibt das Präpolymere mit dem höchsten Azogruppengehalt den höchsten PMMA-Anteil im Blockcopolymeren.

Wie durch Gelchromatographie festgestellt wurde, sind die Lösungspolymerisate sehr viel homogener in der Verteilung und haben niedrigere Molekulargewichte, während die Fällungspolymerisate sehr breite Verteilungen mit hohen Molekulargewichten aufwiesen (Molekulargewicht des größten Lösungspolymerisates: ca. 200 000, des größten Fällungspolymerisates: mehrere Millionen im hochmolekularen Anteil) . Es ist bei den Lösungspolymerisaten wahrscheinlich, daß die PMMA-Fraktion den PMMA-Blöcken im Blockcopolymeren entspricht. Bei den Fällungspolymerisaten kann dies jedoch ausgeschlossen werden.

Ein Präpolymeres wurde ebenfalls zur Blockcopolymerisation mit Vinylacetat und Äthylacrylat eingesetzt.

11. Literaturverzeichnis

1. A.Noshay, J.E.McGrath, Block Copolymers, Academic Press, New York (1977)
2. A.Noshay, M.Matzner, C.N.Merriam, J.Polym.Sci. Part A-1, 9, 3147 (1971)
3. C.H.Bamford, A.D.Jenkins, Nature 176, 78 (1955)
4. E.P.Goldberg, J.Polym.Sci. C4, 707 (1963)
5. O.Bayer, Angew.Chem. 62, 57 (1950)
6. Y.Iwakura, J.Appl.Polym.Sci. 5, 108 (1961)
7. C.M.Cusano, J.Polym.Sci. C4, 743 (1963)
8. D.Coleman, J.Polym.Sci. 14, 15 (1954)
9. Y.Yamashita, K.Nobutoki, Y.Nakamura, M.Hirota, Macromolecules 4, 548 (1971)
10. M.Swarc, M.Levy, R.Milkovich, J.Am.Chem.Soc. 78, 2656 (1956)
11. S.Schlick, M.Levy, J.Phys.Chem. 64, 883 (1960)
12. L.J.Fetters, J.Polym.Sci. C26, 1 (1969)
13. H.W.Melville, J.Chem.Soc. 1941, 414
14. A.Chapiro, J.Chem.Phys. 47, 747 (1950)
15. R.B.Seymour, ACS Org. Coat. a. Plast. Chem. 33, Nr.1, 670 (1973)
16. J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook, John Wiley, New York (1975)
17. L.P.Henry Chou, J.Piirma, ACS Polymer Preprints 16, 506 (1975)
18. J.Laverty, Z.Gardlund, ACS Polym.Prepr.Div.Poly.Chem. 15, 306 (1974)
19. J.Furukawa, S.Takemori, S.Yamashita, Angew.Makrom.Chem. 1, 92 (1967)
20. M.H.George, J.R.Ward, J.Polym.Sci. Polym.Chem. 11, 2909 (1973)
21. R.Walz, Dissertation, Mainz 1975
22. L.J.Bellamy, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt, 1966
23. C.Oppenheimer, Diplomarbeit, Marburg 1976
24. J.P. van Hook, A.V.Tobolsky, J.Am.Chem.Soc. 80, 779 (1958)
25. A.V.Tobolsky, J.Am.Chem.Soc. 80, 5927 (1958)

26. H.N.Friedlander, J.Polym.Sci. 58, 455 (1962)

27. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, Polymerisation, Verlag Chemie, 1969

28. J.Offenbach, A.V.Tobolsky, J.Polym.Sci. 16, 311 (1955)

29. G.Henrici-Olivé, S.Olivé, Makrom.Chem. 58, 188 (1962)

30. M.Hoffmann, Makrom.Chem. 177, 1021 (1976)

31. P.Mehnert, Angew.Chem. 86, 869 (1974)

32. W.R.Krigbaum, P.J.Flory, J.Polym.Sci. 11, 38 (1953)

33. J.C.Bevington, H.W.Melville, R.P.Taylor, J.Polym.Sci. 14, 463 (1954)

34. R.Norrish, R.Smith, Nature 150, 336 (1942)

35. P.Hayden, H.Melville, J.Polym.Sci. 43, 215 (1960)

36. F.Kamiyama, H.Inagaki, T.Kotaka, Polym.J. 3, 470 (1972)

37. T.Kotaka, T.Uda, T.Tanaka, H.Inagaki, Makrom.Chem. 176, 1273 (1975)

38. F.Kamiyama, H.Matzuda, H.Inagaki, Makrom.Chem. 125, 286 (1969)

39. R.Kuhn, Makrom.Chem. 177, 1525 (1976)

40. K.F.O´Driscoll, J.Polym.Sci. 31, 115 (1958)

41. O.Fuchs, Zeitschr. f. Elektrochemie 60, 229 (1956)

42. K.E.J.Barrett, Dispersion Polymerization in Organic Media, J.Wiley, London 1975

43. A.S.Dunn, B.D.Stead, H.W.Melville, Trans.Farad.Soc. 50, 279 (1954)

44. Z.Grubisic, P.Rempp, H.Benoit, J.Polym.Sci. Part B5, 753 (1967)

45. D.Alliet, Sixth International GPC Seminar, Miami Beach, Florida, Seminar Proceedings, 227 (1968)

46. K.H.Altgelt, L.Segal, Gel Permeation Chromatography, M.Dekker Inc., New York 1971, S.512

47. M.Hoffmann, H.Krömer, R.Kuhn, Polymeranalytik II, Georg-Thieme-Verlag Stuttgart 1977

48. T.Inoue, T.Soen, T.Hashimoto, H.Kawai, J.Polym.Sci. A-2, 7, 1283 (1969).

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Physikalische Chemie, Bereich Polymere, der Philipps-Universität Marburg im Juni 1976 begonnen und im Juli 1978 abgeschlossen.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof.Dr. W.Heitz, danke ich für die Überlassung des Themas, für das stete Interesse an der Arbeit und seine wertvollen Anregungen in wissenschaftlichen Diskussionen.

Ebenso danke ich den Kollegen des Arbeitskreises für ihre ständige Hilfsbereitschaft und viele wertvolle Diskussionen.

Für die Durchführung der elektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Beratung bei der Präparation der Produkte sei Herrn Dipl.-Phys. A.Ziegeldorf gedankt. Ebenso danke ich Herrn Prof.Dr. W.Ruland dafür, daß er das Elektronenmikroskop für diese Zwecke zur Verfügung stellte.

Mein Dank gilt insbesondere auch Frau I.Hass für die Anfertigung der vielen Abbildungen.

Zuletzt sei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit gedankt.

Lebenslauf

Am 17.12.1950 wurde ich als Tochter des Studienrats Gerhard Oppenheimer und seiner Ehefrau Gerda geb. Piethe in Oldenburg geboren. Dort legte ich im Mai 1969 am Neuen Gymnasium die Reifeprüfung ab. Im Oktober desselben Jahres begann ich das Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg. Die Diplom-Chemiker-Vorprüfung bestand ich im Oktober 1971 und die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Mai 1976. Die Diplomarbeit fertigte ich bei Prof.Dr. W.Heitz am Fachbereich Physikalische Chemie, Bereich Polymere, an. Dabei befaßte ich mich mit der Darstellung von Blockcopolymeren aus Styrol und Methylmethacrylat mittels eines polymeren Azoinitiators. Im Juni 1976 begann ich die Arbeiten für die vorliegende Dissertation, die eine Fortsetzung des in der Diplomarbeit begonnenen Themas ist.